

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-240277

(43)Date of publication of application : 12.09.1995

(51)Int.Cl.

H05B 33/12  
C09K 11/06  
H05B 33/14  
H05B 33/22  
H05B 33/26  
H05B 33/28

(21)Application number : 06-027853

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 25.02.1994

(72)Inventor : HOSOKAWA CHISHIO  
MATSUURA MASAhide

## (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain easily an organic EL element in which the color purity of the blue color luminescence is improved, by controlling the optical membrane thickness from an anode to a cathode, in a specific structure of element.

CONSTITUTION: This organic EL element is composed of a substarte; a high refractive transparent electrode; an organic multilayer; and a cathode. As the substarte, a material having a transparency, and the refractive factor 1.6 or higher, especially 1.9 or high, is preferable. The total optical membrane thickness of the electrode and the organic multilayer is necessary to set that the strength at central wavelength  $\lambda$  of the EL luminescence generated from the organic multilayer having the refractive factor 1.6 to 1.8 is reinforced. The electrons poured from the cathode, and the electron holes poured from the anode are combined each other, so as to produce an exciting condition of the molecules or polymers of the luminous material, and outputs the light and returns to a base condition. The difference of the refractive factors at the interface of the substarte and the high refractive factor of electrode is preferable to be large, but as the width selectable practically, it is favorable to be 0.2 to 1.5. In such an element, by controlling the optical membrane from the anode to the cathode, an organic EL element in which the color purity of the blue color luminescence is improved can be obtained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.05.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2846571

[Date of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-240277

(43) 公開日 平成7年(1995)9月12日

| (51) Int.Cl. <sup>a</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号    | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|-----------|-----|--------|
| H 0 5 B 33/12             |      |           |     |        |
| C 0 9 K 11/06             |      | Z 9280-4H |     |        |
| H 0 5 B 33/14             |      |           |     |        |
| 33/22                     |      |           |     |        |
| 33/26                     |      |           |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-27853

(22) 出願日 平成6年(1994)2月25日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 細川 地満

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72) 発明者 松浦 正英

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大谷 保

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【目的】 構成が簡単で、特に青色純度を高めた有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）を提供すること。

【構成】 (1) 基板／高屈折性透明電極／有機多層部／陰極の構成において、該透明電極と有機多層部との合計光学膜厚が、(2) 基板／高屈折性下地層／透明電極／有機多層部／陰極の構成において、該下地層と透明電極と有機多層部との合計光学膜厚、又は透明電極と有機多層部との合計光学膜厚が、(3) 基板／低屈折性下地層／透明電極／有機多層部／陰極の構成において、透明電極と有機多層部との合計光学膜厚が、屈折率1.6～1.8の有機多層部より発生するEL光の中心波長 $\lambda$  ( $\lambda$ は440～490nm、500～550nm及び600～

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板／高屈折性透明電極／有機多層部／陰極からなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、高屈折性透明電極と有機多層部との合計光学膜厚が、屈折率1.6～1.8の有機多層部より発生するエレクトロルミネッセンスの中心波長 $\lambda$ （ここで、 $\lambda$ は440～490nm、500～550nm及び600～650nmより選択される。）における強度を増強するように設定されていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 合計光学膜厚が $[(nd)_1 + (nd)_2]$ で表され、かつ式 $4\pi/\lambda [(nd)_1 + (nd)_2] = 2m\pi$ 又は $(2m-1)\pi$ 〔ただし、 $(nd)_1$ は有機多層部の光学膜厚、 $(nd)_2$ は高屈折性透明電極の光学膜厚、 $m$ は1～10の整数、 $n$ は屈折率、 $d$ は膜厚である。〕の関係を満たすように設定されている請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 高屈折性透明電極の屈折率が1.8以上である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 基板／高屈折性下地層／透明電極／有機多層部／陰極からなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、高屈折性下地層と透明電極と有機多層部との合計光学膜厚が、屈折率1.6～1.8の有機多層部より発生するエレクトロルミネッセンスの中心波長 $\lambda$ （ここで、 $\lambda$ は440～490nm、500～550nm及び600～650nmより選択される。）における強度を増強するように設定されていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 合計光学膜厚が $[(nd)_1 + (nd)_3 + (nd)_4]$ で表され、かつ式 $4\pi/\lambda [(nd)_1 + (nd)_3 + (nd)_4] = 2m\pi$ 又は $(2m-1)\pi$ 〔ただし、 $(nd)_1$ は有機多層部の光学膜厚、 $(nd)_3$ は透明電極の光学膜厚、 $(nd)_4$ は高屈折性下地層の光学膜厚、 $m$ は1～10の整数、 $n$ は屈折率、 $d$ は膜厚である。〕の関係を満たすように設定されている請求項4記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 高屈折性下地層の屈折率が1.8以上であり、かつ透明電極の屈折率が1.8以上である請求項4記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 基板／高屈折性下地層／透明電極／有機多層部／陰極からなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、透明電極と有機多層部との合計光学膜厚が、屈折率1.6～1.8の有機多層部より発生するエレクトロルミネッセンスの中心波長 $\lambda$ （ここで、 $\lambda$ は440～490nm、500～550nm及び600～650nmより選択される。）における強度を増強するように設定されていることを特徴とする有機エレクトロルミネ

ッセンス素子。

【請求項8】 合計光学膜厚が $[(nd)_1 + (nd)_3]$ で表され、かつ式 $4\pi/\lambda [(nd)_1 + (nd)_3] = 2m\pi$ 又は $(2m-1)\pi$ 〔ただし、 $(nd)_1$ は有機多層部の光学膜厚、 $(nd)_3$ は透明電極の光学膜厚、 $m$ は1～10の整数、 $n$ は屈折率、 $d$ は膜厚である。〕の関係を満たすように設定されている請求項7記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項9】 高屈折性下地層の屈折率が1.8以上であり、かつ透明電極の屈折率が1.8以上である請求項7記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項10】 基板／低屈折性下地層／透明電極／有機多層部／陰極からなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、透明電極と有機多層部との合計光学膜厚が、屈折率1.6～1.8の有機多層部より発生するエレクトロルミネッセンスの中心波長 $\lambda$ （ここで、 $\lambda$ は440～490nm、500～550nm及び600～650nmより選択される。）における強度を増強するように設定されていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項11】 合計光学膜厚が $[(nd)_1 + (nd)_3]$ で表され、かつ式 $4\pi/\lambda [(nd)_1 + (nd)_3] = 2m\pi$ 又は $(2m-1)\pi$ 〔ただし、 $(nd)_1$ は有機多層部の光学膜厚、 $(nd)_3$ は透明電極の光学膜厚、 $m$ は1～10の整数、 $n$ は屈折率、 $d$ は膜厚である。〕の関係を満たすように設定されている請求項10記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項12】 低屈折性下地層の屈折率が1.4以下であり、かつ透明電極の屈折率が1.8以上である請求項10記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項13】 陰極が、有機多層部より発生するエレクトロルミネッセンスを50%以上反射するものである請求項1、4、7又は10記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項14】 有機多層部が、(a)正孔輸送領域層と発光層とからなるもの、(b)正孔輸送領域層と発光層と電子注入層とからなるもの、又は(c)正孔輸送領域層と発光層と付着改善層とからなるものである請求項1、4、7又は10記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項15】 有機多層部中の正孔輸送領域層又は発光層の膜厚を選定することにより、有機多層部より発生するエレクトロルミネッセンスの中心波長 $\lambda$ （ここで、 $\lambda$ は440～490nm、500～550nm及び600～650nm）における強度を増強させた請求項14記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と略記する。）に関

し、さらに詳しくは、特定の構成の素子において、陽極から陰極までの光学膜厚を制御し、特に青色発光の色純度を高めた有機EL素子に関するものである。

#### 【0002】

【従来の技術】一般に、EL素子は自己発光性であるため視認性が高く、かつ完全固体素子であるため、耐衝撃性に優れるとともに、取扱いが容易であることから、各種表示装置における発光素子としての利用が注目されている。EL素子には、発光材料に無機化合物を用いた無機EL素子と有機化合物を用いた有機EL素子とがあり、このうち、有機EL素子は、印加電圧を大幅に低くしうするために、その実用化研究が積極的ななされている。上記有機EL素子の構成については、陽極／発光層／陰極の構成を基本とし、これに正孔注入輸送層や電子注入輸送層を適宜設けたもの、例えば陽極／正孔注入輸送層／発光層／陰極や、陽極／正孔注入輸送層／発光層／電子注入輸送層／陰極などの構成のものが知られている。該正孔注入輸送層は、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、また、電子注入輸送層は陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有している。そして、該正孔注入輸送層を発光層と陽極との間に介在させることによって、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、さらに、発光層に陰極又は電子注入輸送層より注入された電子は、正孔注入輸送層が電子を輸送しないので、正孔注入輸送層と発光層との界面に蓄積され発光効率が上がることが知られている。

【0003】このような有機EL素子においては、陽極と陰極との間に介在する有機多層部における各層の膜厚、例えば正孔注入輸送層、発光層、電子注入層の各膜厚を制御し、最大の効率及び最高の輝度を得る試みが多くなされている。例えば、陽極／正孔輸送性発光層／電子輸送層／陰極の構成において、電子輸送層の膜厚を30～60nmに制御して、発光効率の向上を図った技術が開示されている（特開平4-137485号公報）。これは、発光層と陰極間の距離が重要な因子であることを示している。また、電子輸送層の膜厚を制御し、発光層から生じる光と陰極から反射してくる光とが干渉する際に、実質的に増強されるようにした技術が開示されている（特開平4-328295号公報）。

【0004】しかしながら、これらの技術においては、2つの反射性界面で挟まれている有機多層部を含む層の光学膜厚を適定することにより、素子の色純度が改善できることは、何ら示されていない。さらに、これらの技術では、電子輸送層の膜厚を制御することが必要である

外線を遮断する目的で金属酸化層が設けられており、本発明の技術を示唆するものではない。さらに、陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極の構成であって、該電子注入層として、特定の金属錯体とこれ以外の有機化合物との混合層を用いたEL素子が提案されている（特願平5-96407号）。しかしながら、この技術においては、有機多層部の光学膜厚を、発生するEL光の選定された波長における強度を増強するように設定していないし、またなんらこれについて示されていない。また、基板／誘電体多層膜／透明電極／有機多層部／陰極からなる素子において、透明電極と有機多層部との合計光学膜厚を制御することにより、色純度を向上させる技術が知られている。しかしながら、この技術においては、誘電体多層膜を用いる必要があり、コスト高になるのを免れない。

【0005】他方、透明電極／誘電体層／蛍光体層／誘電体層／背面電極の構成において、蛍光体層又は蛍光体層と誘電体層との積層構造体の膜厚（ $d$ ）と、その屈折率（ $n$ ）とが、 $d = k \cdot n \cdot \lambda / 2$ （ここで、 $\lambda$ は発光波長である。）の関係式を満たすようにした技術が開示されている（特開平2-46695号公報）。この技術においては、該蛍光体層にZnSなどの無機蛍光体が、また誘電体層には酸化物などからなる絶縁膜が用いられ、そして、蛍光体層又は蛍光体層と誘電体層との積層構造体の膜厚を、その屈折率に応じて設定することにより、透明電極と誘電体層との界面と、誘電体層と背面電極との界面の間を、蛍光体層から発せられる光を多重反射後、干渉するようにしている。しかしながら、この構成では、誘電体層や蛍光体層の屈折率は2.0以上である一方、透明電極の屈折率が1.8程度以下であるため、該透明電極と誘電体層との界面を反射性として取扱っている。これに対し、本発明で開示している透明電極／有機多層部／陰極の構成においては、有機多層部の屈折率が1.6～1.8であって、透明電極と有機多層部との界面は反射性であるとはいえない。上記特開平2-46695号公報では、本発明のように、透明電極と基板との界面、又は透明電極と高屈折性下地層との界面、又は透明電極と低屈折性下地層との界面を反射性として扱い、かつ透明電極と有機多層部との合計光学膜厚を制御することについては、なんら示されていない。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、特定の構成の素子において、陽極から陰極までの光学膜厚を制御し、特に青色発光の色純度を高

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するために、特定の構成の素子において、陽極から陰極までの光学膜厚を制御し、特に青色発光の色純度を高めた有機EL素子を開発するべく鋭意研究を重ねた結果、（1）基板／高屈折性

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するために、特定の構成の素子において、陽極から陰極までの光学膜厚を制御し、特に青色発光の色純度を高めた有機EL素子を開発するべく鋭意研究を重ねた結果、（1）基板／高屈折性

透明電極／有機多層部／陰極の構成において、該高屈折性透明電極と有機多層部との合計光学膜厚を、(2) 基板／高屈折性下地層／透明電極／有機多層部／陰極の構成において、該高屈折性下地層と透明電極と有機多層部との合計光学膜厚を、又は、透明電極と有機多層部との合計光学膜厚を、(3) 基板／低屈折性下地層／透明電極／有機多層部／陰極の構成において、該透明電極と有機多層部との合計光学膜厚を、特定の屈折率をもつ有機多層部より発生されるE.L光の選定された波長における強度が増強されるように設定することにより、その目的を達成しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0008】すなわち、本発明は、(1) 基板／高屈折性透明電極／有機多層部／陰極からなる有機E.L素子であって、高屈折性透明電極と有機多層部との合計光学膜厚が、屈折率1.6～1.8の有機多層部より発生するE.L光の波長 $\lambda$ （ここで、 $\lambda$ は440～490nm、500～550nm及び600～650nmより選択される。）における強度を増強するように設定されていることを特徴とする有機E.L素子〔1〕、(2) 基板／高屈折性下地層／透明電極／有機多層部／陰極からなる有機E.L素子であって、高屈折性下地層と透明電極と有機多層部との合計光学膜厚が、屈折率1.6～1.8の有機多層部より発生するE.L光の波長 $\lambda$ （ここで、 $\lambda$ は上記と同じである。）における強度を増強するように設定されていることを特徴とする有機E.L素子〔2〕、(3) 基板／高屈折性下地層／透明電極／有機多層部／陰極からなる有機E.L素子であって、透明電極と有機多層部との合計光学膜厚が、屈折率1.6～1.8の有機多層部より発生するE.L光の波長 $\lambda$ （ここで、 $\lambda$ は上記と同じである。）における強度を増強するように設定されていることを特徴とする有機E.L素子〔3〕及び(4) 基板／低屈折性下地層／透明電極／有機多層部／陰極からなる有機E.L素子であって、透明電極と有機多層部との合計光学膜厚が、屈折率1.6～1.8の有機多層部より発生するE.L光の波長 $\lambda$ （ここで、 $\lambda$ は上記と同じである。）における強度を増強するように設定されていることを特徴とする有機E.L素子〔4〕を提供するものである。

【0009】本発明の有機E.L素子〔1〕は、基板／高屈折性透明電極／有機多層部／陰極から構成されている。該基板としては、透明性を有するもの、例えばガラス、石英、有機高分子化合物などが挙げられるが、これ\*

$$4\pi \cdot \lambda \cdot [(nd)_1 - (nd)_2] = 2m\pi \quad \cdots (I)$$

又は

$$4\pi \cdot \lambda \cdot [(nd)_1 - (nd)_2] = (2m-1)\pi \quad \cdots (II)$$

の関係を満たすように設定される。上記式(I)及び

(II)において、mは1～10の整数、nは屈折率、dは膜厚、 $\lambda$ は前記と同じである。該式(I)、(II)は陰極金属の屈折率により選ばれる。例えば、(有機多層部の屈折率)×(陰極金属の屈折率)の場合は式(II)

\*らの中では、屈折率1.6以下のものが好適である。また、高屈折性透明電極は、上記の屈折率1.6以下の低屈折性基板と該透明電極との界面で光の反射が起こるように、できるだけ高い屈折率を有するものが望ましく、好ましい屈折率は1.8以上、特に好ましくは1.9以上である。このような高屈折性透明電極としては、仕事関数の大きい(4eV以上)誘電性透明材料、例えばITO、ZnO、SnO<sub>2</sub>、CuIなどの中から、屈折率が1.8以上、好ましくは1.9以上のものを適宜選び、電極物質とするものが好ましく用いられる。該高屈折性透明電極は、上記電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、基板上に薄膜を形成させることにより、作製することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましい。さらに、有機多層部としては、後述するように従来公知の種々のものを用いることができる。一方、陰極は鏡面性の膜であり、有機多層部より発生するE.L光を、好ましくは50%以上、より好ましくは70%以上反射するものが好適である。このような陰極としては、仕事関数の小さい(4eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物の中から適宜選び、電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム-銀合金、Al、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、インジウム、希土類金属などが挙げられる。該陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、電極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましく、膜厚は通常10nm～1 $\mu$ m、特に50～200nmの範囲が好ましい。

【0010】本発明の有機E.L素子〔1〕においては、上記高屈折性透明電極と有機多層部との合計光学膜厚を、屈折率1.6～1.8の有機多層部より発生するE.L光の中心波長 $\lambda$ における強度が増強されるように設定することが必要である。ここで、 $\lambda$ は、青色発光を望む場合は440～490nm、緑色の場合は500～550nm、赤色の場合は600～650nmから選択される。すなわち、一般に、有機多層部の光学膜厚を(n

d)<sub>1</sub>、高屈折性透明電極の光学膜厚を(nd)<sub>2</sub>とした場合、これらの合計光学膜厚[(nd)<sub>1</sub> + (nd)<sub>2</sub>]が、式

$$4\pi \cdot \lambda \cdot [(nd)_1 - (nd)_2] = 2m\pi \quad \cdots (I)$$

が、その逆の場合には式(II)が選ばれるが、必ずしも、初めから陰極金属の屈折率が判明しない場合には、素子を実際に作製して試験を行い、調整するのがよい。なお、各層の光学膜厚は、その層の膜厚と屈折率との積で求めることができる。上記条件を満たすように高屈折

性透明電極と有機多層部との合計光学膜厚を設定した場合、素子より出るEL光は、その中心波長が増強され、色純度が向上するという顕著な効果を奏する。この効果が優れている場合、有機EL素子の色は鮮明となり、フルカラーのためのR、G、Bのいずれを実現する場合にも利用することができる。

【0011】次に、本発明の有機EL素子〔2〕及び〔3〕は、基板／高屈折性下地層／透明電極／有機多層部／陰極から構成されている。該基板、有機多層部及び陰極としては、前記有機EL素子〔1〕で説明したものと同じものを用いることができる。また、高屈折性下地層は、屈折率1.8以上の高い屈折率を有する実質上透明な層であり、好ましくは屈折率が2.0以上の酸化物質、例えば $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ など、従来知られている光学的に透明な誘電体からなる層である。さらに、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{ZnSSe}$ 、 $\text{ZnTe}$ 、 $\text{GaN}$ 、 $\text{InGaN}$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{B}^*$

$$4\pi/\lambda \{ (nd)_1 + (nd)_3 + (nd)_4 \} = 2m\pi \quad \dots (III)$$

又は

$$4\pi/\lambda \{ (nd)_1 + (nd)_3 + (nd)_4 \} = (2m-1)\pi \quad \dots (IV)$$

〔ただし、 $\lambda$ 、 $m$ 、 $n$ 及び $d$ は、上記と同じである。〕  
の関係を満たすように設定される。上記式(III)、(IV)は有機EL素子〔1〕の場合と同様に陰極金属の屈折率により選ばれる。

【0013】一方、有機EL素子〔3〕においては、高屈折性下地層と透明電極との界面で光の反射が生じる場合であり、したがって、透明電極と有機多層部との合計※

$$4\pi/\lambda \{ (nd)_1 + (nd)_3 \} = 2m\pi \quad \dots (V)$$

又は

$$4\pi/\lambda \{ (nd)_1 + (nd)_3 \} = (2m-1)\pi \quad \dots (VI)$$

〔ただし、 $\lambda$ 、 $m$ 、 $n$ 及び $d$ は、上記と同じである。〕  
の関係を満たすように設定される。上記式(V)、(VI)は、有機EL素子〔1〕の場合と同様に陰極金属の屈折率により選ばれる。但し、(有機多層部の屈折率) < (金属の屈折率) の場合は式(V)が、またその逆の場合は式(VI)が選ばれる。

$$4\pi/\lambda_1 \{ (nd)_1 - (nd)_3 \} = (2m-1)\pi \quad \dots (VII)$$

$$4\pi/\lambda_2 \{ (nd)_1 - (nd)_3 - (nd)_4 \} = 2m\pi \quad \dots (VIII)$$

〔ただし、 $m$ 、 $n$ 及び $d$ は、上記と同じである。〕  
の関係を満たすように設定する。上記式(VII)、(VIII)において、 $\lambda_1$ 及び $\lambda_2$ は、青色の場合は440～490nm、緑色の場合は500～550nm、赤色の場合は600～650nmより選択されるが、必ずしも一致しな

\*eNなどからなる層も好適である。一方、透明電極としては、前記有機EL素子〔1〕の高屈折性透明電極の説明において例示した誘電性透明材料を電極物質とするものを用いることができるが、その屈折率は1.8以上であるのが有利である。

【0012】本発明の有機EL素子〔2〕においては、基板と高屈折性下地層との界面で光の反射が生じる場合であり、したがって、高屈折性下地層と透明電極と有機多層部との合計光学膜厚を、屈折率1.6～1.8の有機多層部より発生するEL光の中心波長 $\lambda$ （ここで、 $\lambda$ は上記と同じである。）における強度が増強されるように設定することが必要である。すなわち、一般に、有機多層部の光学膜厚を $(nd)_1$ 、透明電極の光学膜厚を $(nd)_3$ 、高屈折性下地層の光学膜厚を $(nd)_4$ とした場合、これらの合計光学膜厚 $\{ (nd)_1 + (nd)_3 + (nd)_4 \}$ が、式

※光学膜厚を、屈折率1.6～1.8の有機多層部より発生するEL光の中心波長 $\lambda$ （ここで、 $\lambda$ は上記と同じである。）における強度が増強されるように設定することが必要である。すなわち、一般に、有機多層部の光学膜厚を $(nd)_1$ 、透明電極の光学膜厚を $(nd)_3$ とした場合、これらの合計光学膜厚 $\{ (nd)_1 + (nd)_3 \}$ が、式

★【0014】また、高屈折性下地層と透明電極との界面、及び基板と高屈折性下地層との界面の両界面で反射が生じる場合がある。例えば、透明電極の屈折率 < 高屈折性下地層の屈折率 > 基板の屈折率であって、それぞれの屈折率差が大きい場合である。このような場合には、光学膜厚を、式

$$4\pi/\lambda_1 \{ (nd)_1 - (nd)_3 \} = (2m-1)\pi \quad \dots (VII)$$

$$4\pi/\lambda_2 \{ (nd)_1 - (nd)_3 - (nd)_4 \} = 2m\pi \quad \dots (VIII)$$

40 ☆くてもよい。また、式(VII)、(VIII)は、前記有機EL素子〔1〕の場合と同様に、(有機多層部の屈折率) > (陰極の屈折率) の場合であるが、この逆の場合には、式

の関係を満たすように設定される。上記式(VII)、(VIII)において、 $\lambda_1$ 及び $\lambda_2$ は、青色の場合は440～490nm、緑色の場合は500～550nm、赤色の場合は600～650nmより選択されるが、必ずしも一致しな

★【0014】また、高屈折性下地層と透明電極との界面、及び基板と高屈折性下地層との界面の両界面で反射が生じる場合がある。例えば、透明電極の屈折率 < 高屈折性下地層の屈折率 > 基板の屈折率であって、それぞれの屈折率差が大きい場合である。このような場合には、光学膜厚を、式

には、 $(nd)_4 = \lambda/4$ となるが、この場合、E L 光の中心波長における強度の増強が特に大きく、従来、公知の色純度を改善する技術、例えば(1)カラーフィルターにより色純度を改善する方法、(2)誘電体多層膜と陰極鏡面とで有機多層部を挟み、色純度を改善する方法などを用いる必要がない。本発明の有機E L 素子

〔2〕及び〔3〕の構成は、上記(1)及び(2)で用いられる構成より簡易であることは明らかである。

【0015】さらに、本発明の有機E L 素子〔4〕は、基板／低屈折性下地層／透明電極／有機多層部／陰極から構成されている。該基板、有機多層部及び陰極としては、前記有機E L 素子〔1〕で説明したものと同一ものを用いることができる。また、透明電極としては、前記有機E L 素子〔1〕の高屈折性透明電極の説明において例示した誘電性透明材料を電極物質とするものを用いることができるが、その屈折率は1.8以上であるのが有利\*

$$4\pi \lambda [(nd)_1 + (nd)_3] = 2m\pi \quad \cdots (V)$$

又は

$$4\pi \lambda [(nd)_1 + (nd)_3] = (2m-1)\pi \quad \cdots (VI)$$

〔ただし、 $\lambda$ 、 $m$ 、 $n$ 及び $d$ は、上記と同じである。〕の関係を満たすように設定される。上記式(V)、(VI)は、有機E L 素子〔1〕の場合と同様に陰極金属の屈折率により選ばれる。

【0016】次に、本発明の有機E L 素子〔1〕～〔4〕の原理について説明する。陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔はたがいに結合して、発光材料である分子又はポリマーの励起状態を作り出し、この励起状態は光を出して基底状態に戻る。この光は、図1で示すように、①透明である界面Bの方から放出される場合、②界面Aで反射され、放出される場合、さらに③界面Bで反射され、続いて界面Aで反射されたのち、放出される場合など、様々な放光が存在する。実際には、これらが干渉し、いわゆるファブリペロー干渉における多重干渉が生じる。このような干渉の結果、前記の光学膜厚の条件を満たす素子においては、波長 $\lambda$ （ここで、 $\lambda$ は前記と同じである。）の光が増強された形で放出され、色純度が向上する。ここで、界面Aは、全金属鏡面を有する陰極と有機多層部との界面であるが、界面Bは素子の構成により次の種類がある。

(1)素子〔1〕の場合、基板と高屈折性透明電極との界面、(2)素子〔2〕の場合、基板と高屈折性下地層との界面、(3)素子〔3〕の場合、高屈折性下地層と透明電極との界面、(4)素子〔4〕の場合、低屈折性下地層と透明電極との界面、

この界面Bにおける屈折率の差（界面Bを挟む層間の屈折率の差）は大きい方が好ましいが、実質上選択できる幅は、好ましくは0.2～1.5である。なお、本発明は、高屈折率層／低屈折率層の繰り返し多層構成を界面Bに用いることを意味するものではない。このような構成は複雑であって、均一に作製するのが困難である上、高い

\*である。さらに、低屈折性下地層には、従来公知の誘電材料の中から、低屈折率のものを適宜選び用いることができるが、例えば $CaF_2$ 、 $MgF_2$ 、 $LiF$ などの金属フッ化物からなる層は、屈折率が1.4以下となり、好適である。また、フッ素化アクリル樹脂やテフロン系重合体などの含フッ素ポリマーからなる層も好ましい。この有機E L 素子〔4〕においては、低屈折性下地層と透明電極との界面で光の反射が生じる。したがって、透明電極と有機多層部との合計光学膜厚を、屈折率1.6～1.8の有機多層部より発生するE L 光の中心波長 $\lambda$ （ここで、 $\lambda$ は前記と同じである。）における強度が増強されるように設定することが必要である。すなわち、一般に、有機多層部の光学膜厚を $(nd)_1$ 、透明電極の光学膜厚を $(nd)_3$ とした場合、それらの合計光学膜厚 $[(nd)_1 + (nd)_3]$ が、式

20 波長選択をもたらし、色純度向上に寄与するものの、同時に視野角により急激にE L 光の中心波長が変化するという不利な点をもたらし、したがって、大面積表示素子には用いられにくい。

【0017】これに対し、本発明の有機E L 素子は、視野角依存性が小さいという注目すべき性質を有するとともに、色純度を高めることができるという有用な性質も有している。本発明の有機E L 素子〔1〕～〔4〕における有機多層部の構成としては、例えば透明電極側から陰極側にかけて、

- 30 (1)正孔輸送領域層／発光層
- (2)正孔輸送領域層／発光層／電子注入層
- (3)発光層／電子注入層
- (4)有機半導体層／発光層
- (5)有機半導体層／電子障壁層／発光層
- (6)正孔輸送領域層／発光層／付着改善層

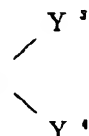
である構成を挙げることができる。これらの構成の中で、正孔輸送領域層／発光層、正孔輸送領域層／発光層／電子注入層及び正孔輸送領域層／発光層／付着改善層の構成が好適である。

40 【0018】本発明においては、このような構成の有機多層部において、特に正孔輸送領域層又は発光層の膜厚を選定することにより、該有機多層部より発生するE L 光の中心波長 $\lambda$ （ここで、 $\lambda$ は前記と同じである。）における強度を増強させるのが有利である。本発明においては、上記有機多層部における各層の屈折率は、それぞれ異なってもよいが、その値は1.6～1.8の範囲にあることが必要である。なお、透明電極と有機多層部との界面での反射は、該透明電極と有機多層部の屈折率差が小さいため少なく、したがって、この界面での反射を本発明では利用しない。上記有機多層部における発光層



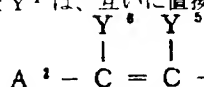
11

としては、通常の発光層と同様に、(a) 注入機能（電圧印加時に、陽極又は正孔輸送領域層より正孔を注入可能であり、かつ陰極又は電子注入層より電子を注入可能である。）、(b) 輸送機能（正孔及び電子を電界の力により移動させることが可能である。）、(c) 発光機能（正孔と電子の再結合の場を提供し、発光させることが可能である。）を有するものである。この層の厚さ \*



... (XI)

【0020】〔式中、 $Y^1 \sim Y^4$  は、それぞれ水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～8のアラルキル基、置換あるいは無置換の炭素数6～18のアリール基、置換あるいは無置換のシクロヘキシル基、置換あるいは無置換の炭素数6～18のアリールオキシ基、炭素数1～6のアルコキシ基を示す。ここで、置換基は炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～8のアラルキル基、炭素数6～18のアリールオキシ基、炭素数1～6のアシル基、炭素数1～6のアシルオキシ基、カルボキシ基、スチリル基、炭素数6～20のアリールカルボニル基、炭素数6～20のアリールオキシカルボニル基、炭素数1～6のアルコキシカルボニル基、ビニル基、アニリノカルボニル基、カルバモイル基、フェニル基、ニトロ基、水酸基あるいはハロゲンを示す。これらの置換基は単一でも複数でもよい。また、 $Y^1 \sim Y^4$  は、同一でも、また互いに異なってもよく、 $Y^1$  と  $Y^2$  及び  $Y^3$  と  $Y^4$  は、互いに置換している基と結合し※30



【0022】〔式中、 $A^1$  は置換あるいは無置換の炭素数6～20のアリーレン基又は二価の芳香族複素環式基を示す。結合位置はオルト、メタ、パラのいずれでもよい。 $A^2$  は置換あるいは無置換の炭素数6～20のアリール基又は一価の芳香族複素環式基を示す。 $Y^5$  及び  $Y^6$  は、それぞれ水素原子、置換あるいは無置換の炭素数6～20のアリール基、シクロヘキシル基、一価の芳香族複素環式基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基又は炭素数1～10のアルコキシ基を示す。なお、 $Y^5$ 、 $Y^6$  は、同一でも異なってもよい。ここで、置換基とは、単一置換の場合、アルキル

12

\*は、特に制限はなく、適宜状況に応じて決定することができるが、好ましくは1 nm～10 μm、特に好ましくは5 nm～5 μmである。ここで、好ましい発光材料（ホスト材料）としては、一般式 (XI)

【0019】

【化1】

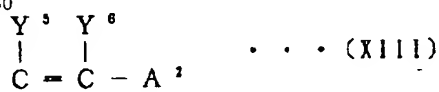
※て、置換あるいは無置換の飽和五員環又は置換あるいは無置換の飽和六員環を形成してもよい。 $Ar$  は置換あるいは無置換の炭素数6～20のアリーレン基を表し、単一置換されていても、複数置換されていてもよく、また結合部位は、オルト、パラ、メタいずれでもよい。但し、 $Ar$  が無置換フェニレン基の場合、 $Y^1 \sim Y^4$  は、それぞれ炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～8のアラルキル基、置換あるいは無置換のナフチル基、ビフェニル基、シクロヘキシル基、アリールオキシ基より選ばれたものである。〕一般式 (XII)



〔式中、 $A$  及び  $B$  は、それぞれ上記一般式 (XI) で表される化合物から1つの水素原子を除いた一価基を示し、同一であっても異なってもよく、 $Q$  は共役系を切る二価基を示す。〕又は一般式 (XIII)

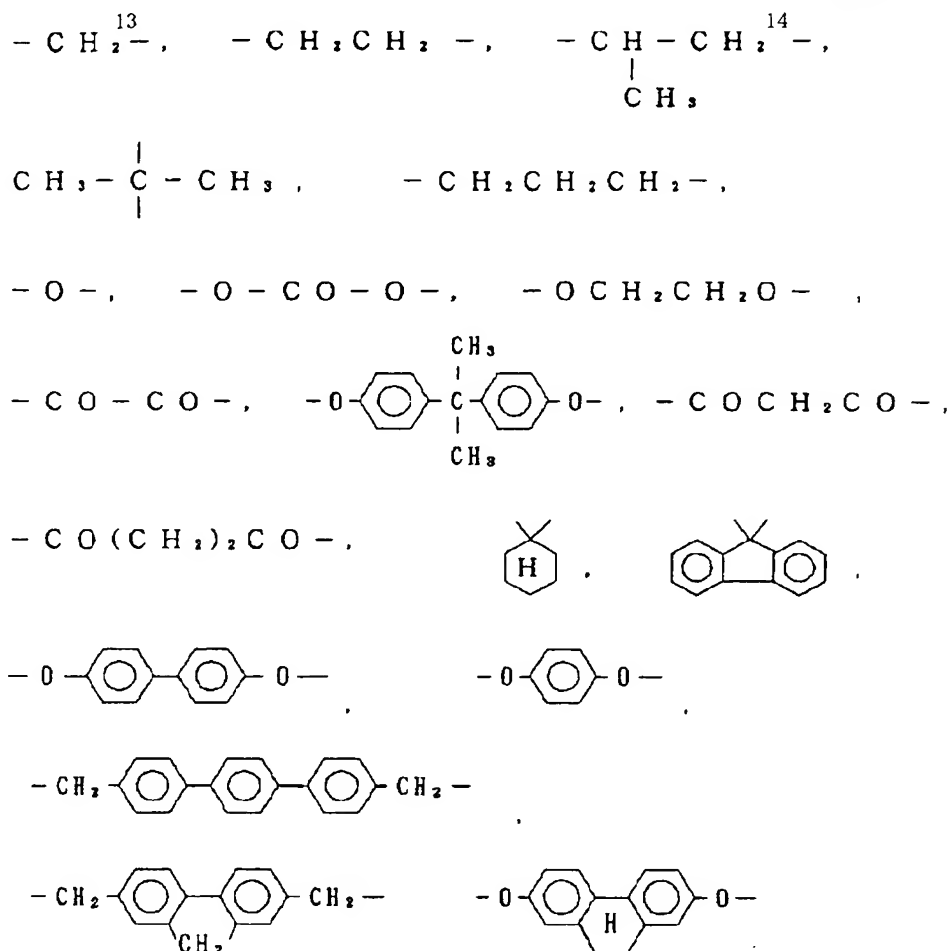
【0021】

【化2】



しくは有しないフェニル基である。 $Y^5$  の各置換基は  $A^1$  と結合して、飽和若しくは不飽和の五員環又は六員環を形成してもよく、同様に  $Y^6$  の各置換基は  $A^2$  と結合して、飽和若しくは不飽和の五員環又は六員環を形成してもよい。また、 $Q$  は、共役系を切る二価基を表す。〕で表される化合物が挙げられる。なお、一般式 (XII) 及び (XIII) における  $Q$  は共役系を切る二価基を示すが、ここで共役とは、 $\pi$  電子の非極性性によるもので、共役二重結合あるいは不対電子又は孤立電子対によるものも含む。 $Q$  の具体例としては、

【0023】

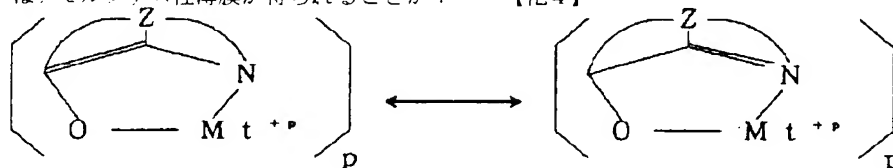


【0024】などを挙げることができる。このように共役系を切る二価の基を用いる理由は、上記で示されるAあるいはBを形成する化合物〔すなわち、一般式(XI)の化合物〕を、単独で本発明の有機EL素子として用いた場合に得られるEL発光色と、一般式(XII)で表される化合物を本発明の有機EL素子として用いた場合に得られるEL発光色とがかわらぬようにするためである。つまり、一般式(XI)又は一般式(XII)で表される化合物を用いた発光層が、短波長化あるいは長波長化したりすることはないようにするためである。また、共役系を切る二価基で接続するとガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は、上昇することが確認でき、均一なピンホールフリーの微結晶あるいはアモルファス性薄膜が得られることが\*

30 \*でき、発光均一性を向上させている。さらに、共役系を切る二価基で結合していることにより、EL発光が長波長化することなく、また、合成あるいは精製が容易にできる長所を備えている。さらに、発光材料(ホスト材料)の好ましいものとして、8-ヒドロキシキノリン、又はその誘導体の金属錯体を挙げることができる。具体的には、オキシシン(一般に8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン)のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物である。このような化合物は高水準の性能を示し、容易に薄膜形態に成形される。オキシノイド化合物の例は下記構造式を満たすものである。

40 【0025】

【化4】



【0026】〔式中、Mtは金属を表し、pは1~3の整数であり、かつ、Zはそのそれぞれの位置が独立であって、少なくとも2以上の縮合芳香族環を完成させるた

めに必要な原子を示す。〕ここで、Mtで表される金属は、一価、二価又は三価の金属、例えば、リチウム、ナトリウム又はカリウムなどのアルカリ金属、マグネシウ

ム又はカルシウムなどのアルカリ土類金属、あるいはホウ素又はアルミニウムなどの土類金属である。一般に有用なキレート化合物であると知られている一価、二価又は三価の金属はいずれも使用することができる。また、Zは、少なくとも2以上の縮合芳香族環の一方がアゾール又はアジンからなる複素環を形成させる原子を示す。ここで、もし必要であれば、上記縮合芳香族環に他の異なる環を付加することが可能である。また、機能上の改善がないまま高ばった分子を付加することを回避するため、Zで示される原子の数は18以下にすることが好ましい。さらに、具体的にキレート化オキシノイド化合物を例示すると、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)マグネシウム、ビス(ベンゾ-8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリラート)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノール)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、8-キノリノールリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシウ

ム、5, 7-ジクロロ-8-キノリノールアルミニウム、トリス(5, 7-ジブロモ-8-ヒドロキシキノリノール)アルミニウムなどがある。

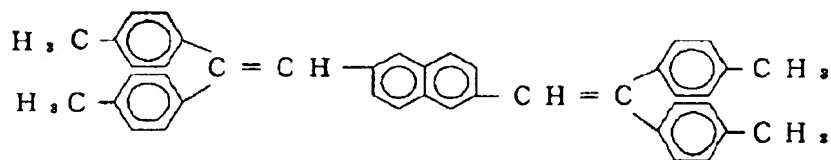
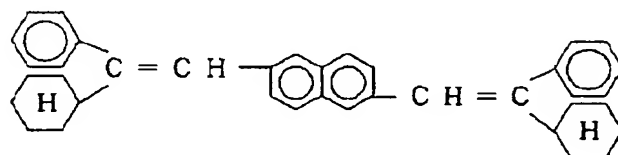
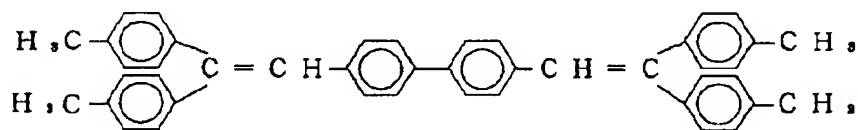
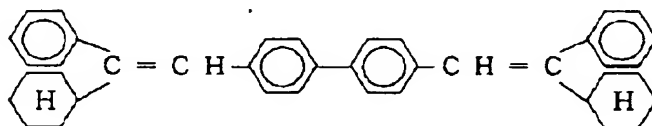
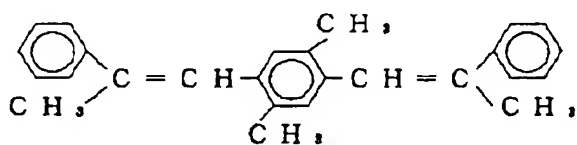
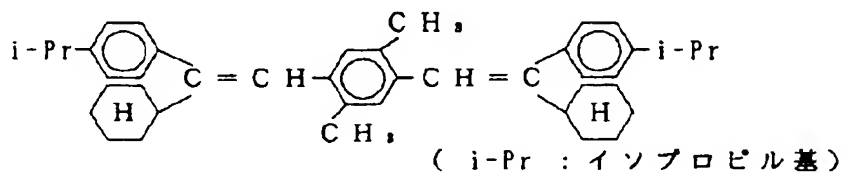
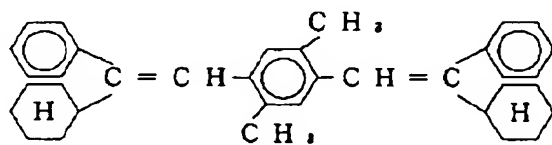
【0027】上記発光層の形成方法としては、例えば蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法などの公知の方法により薄膜化することにより形成することができるが、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで、分子堆積膜とは、該化合物の気相状態から沈着され形成された薄膜や、該化合物の熔融状態又は液相状態から固体化され形成された膜のことである。通常、この分子堆積膜はLB法により形成された薄膜(分子累積膜)と凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区別することができる。また、上記発光層は樹脂などの結着材と共に溶剤に溶かして溶液としたのち、これをスピンコート法などにより薄膜化して形成することができる。前記一般式(XI)~(XIII)で表される発光層の材料としては以下の化合物が挙げられる。

【0028】

【化5】

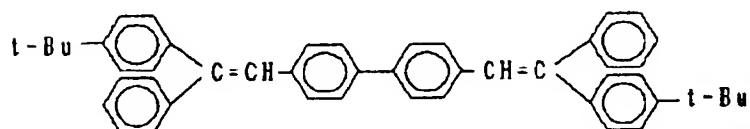
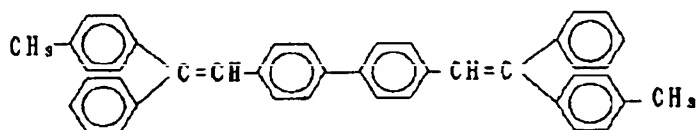
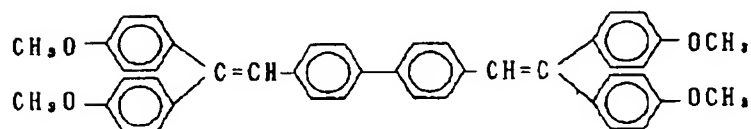
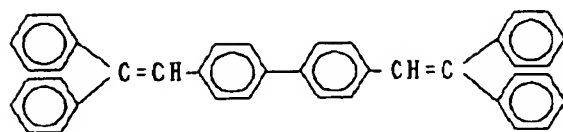
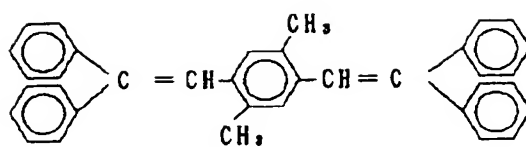
17

18

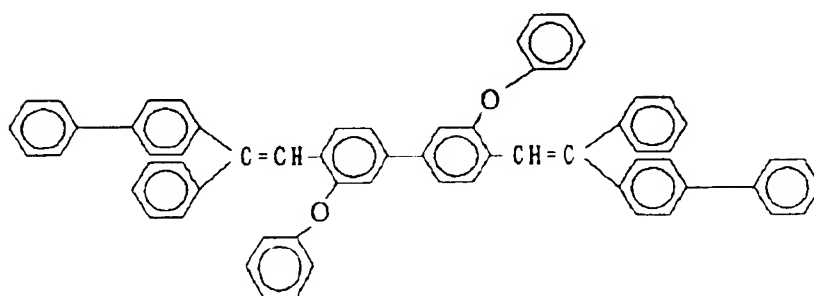
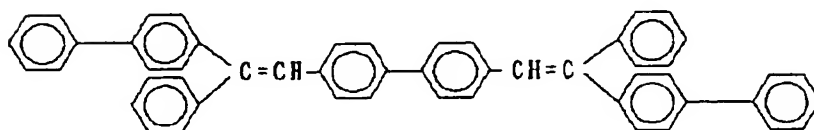


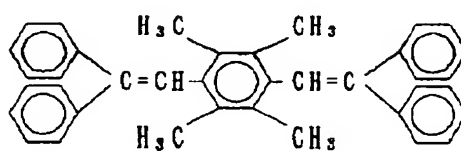
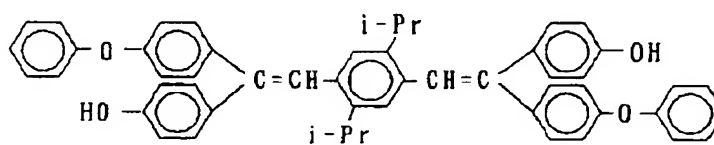
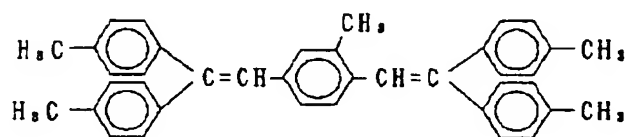
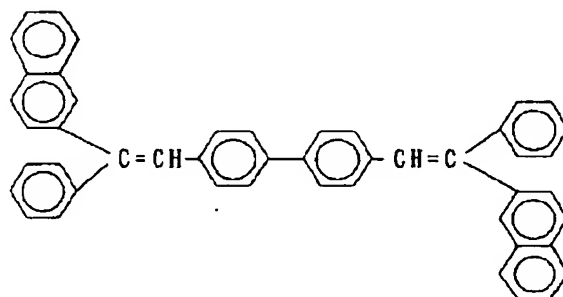
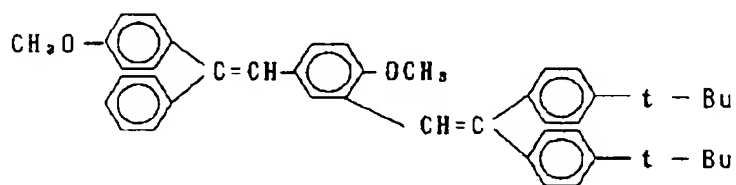
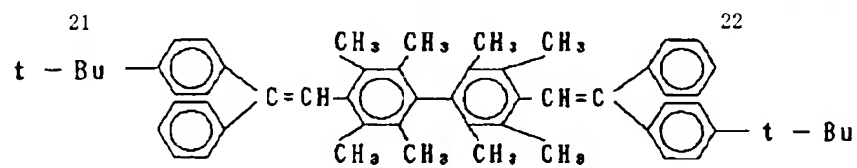
19

20



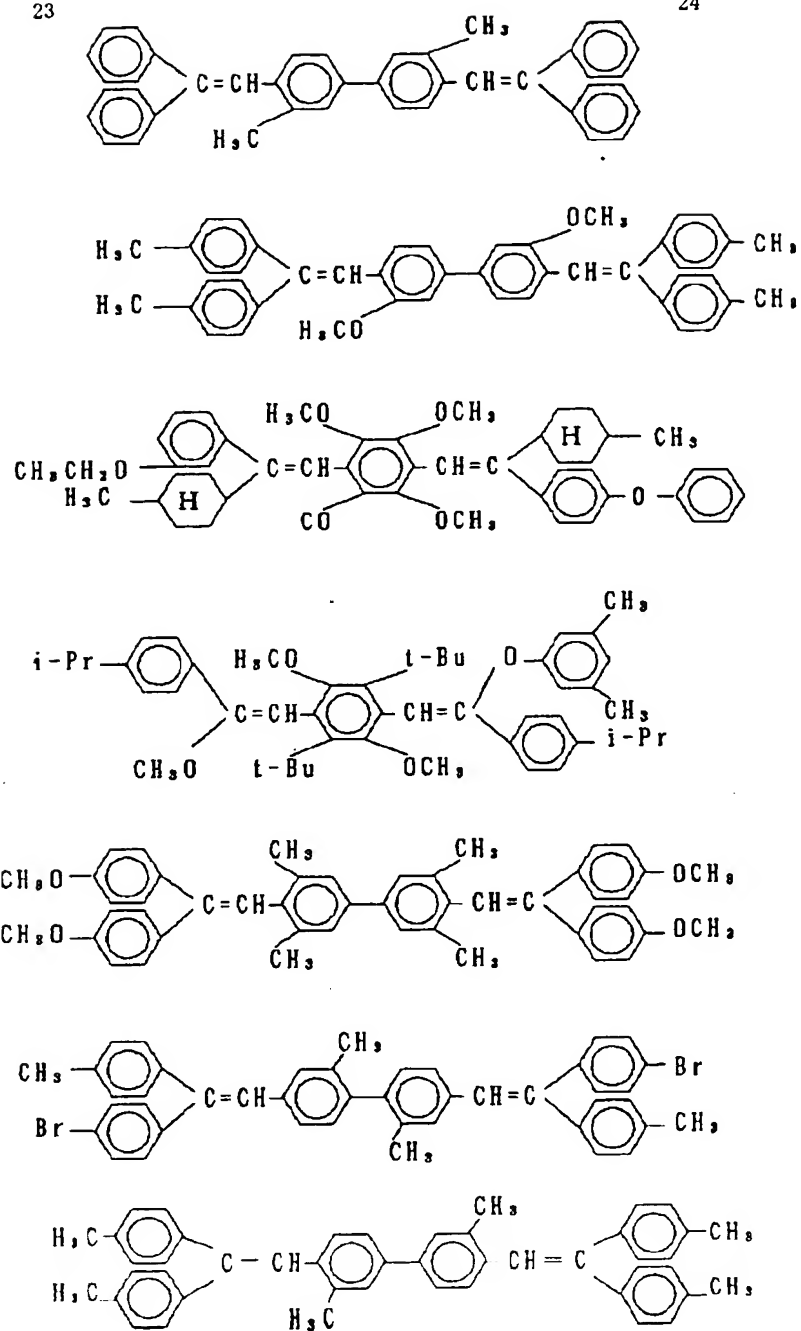
( t - B u : ターシャリーブチル基 )





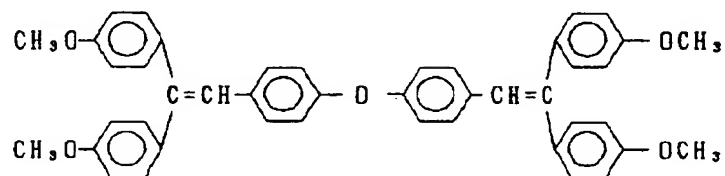
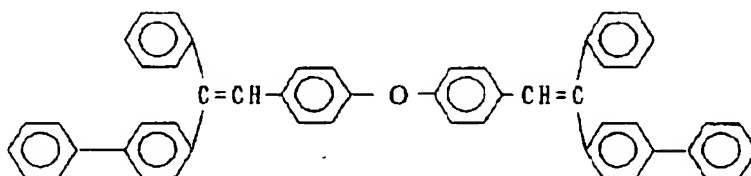
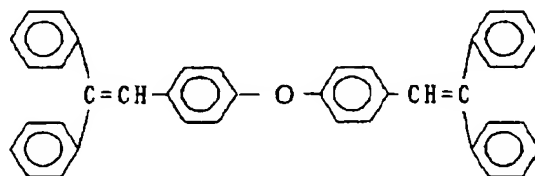
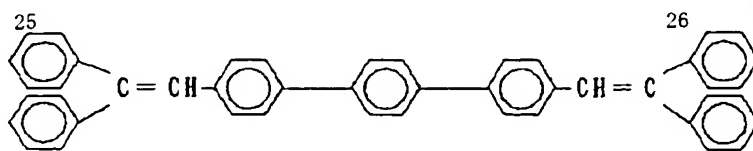
23

24



(14)

特開平7-240277



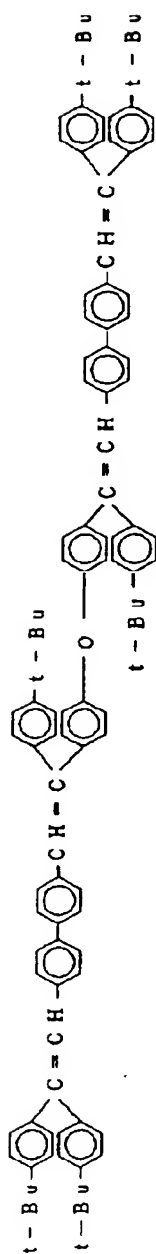
【0033】

【化10】

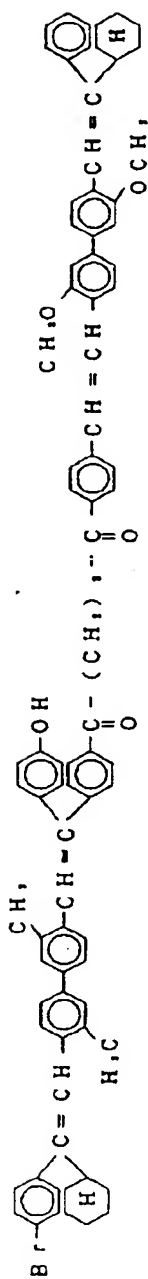


【0034】  
【化11】

27



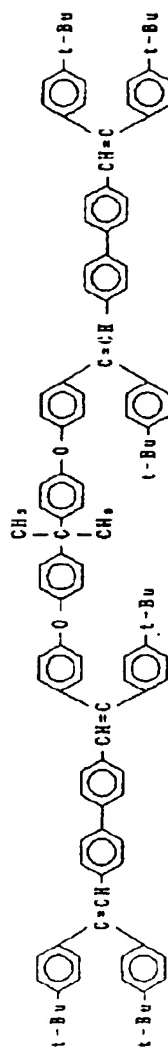
(15)



40

特開平7-240277

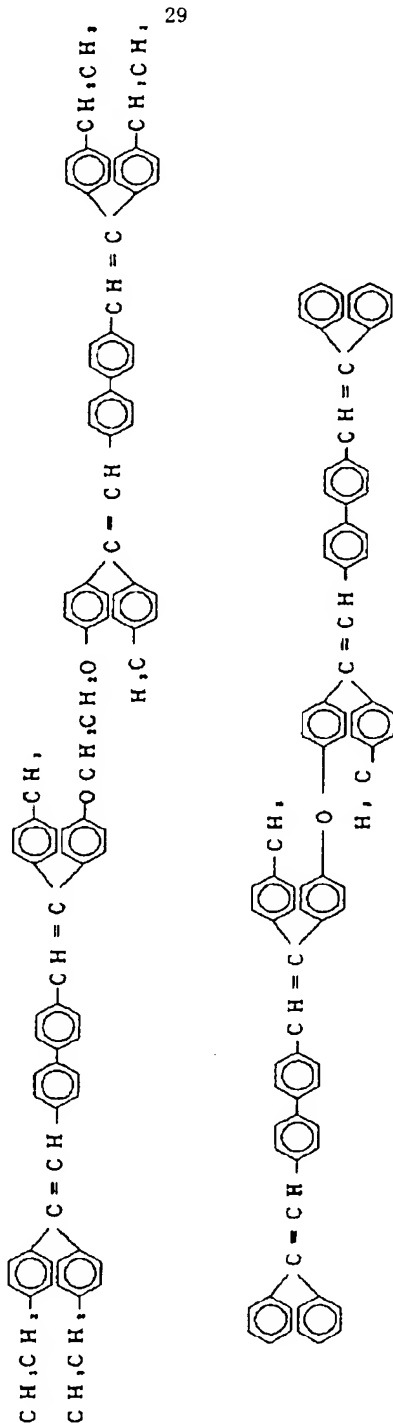
28



ておくため、発光層と陽極（透明電極）の間には電子障壁層を用いることができる。このような正孔輸送材料については、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷輸送材として慣用されているものやEL素子の正孔輸送領域層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0036】該正孔輸送材料としては、例えばトリアゾール誘導体（米国特許第3,112,197号明細書等参照）、

- 10 オキサジアゾール誘導体（米国特許第3,189,447号明細書等参照）、イミダゾール誘導体（特公昭37-16096号公報等参照）、ポリアリーラルカン誘導体（米国特許第3,615,402号明細書、同3,820,989号明細書、同3,542,544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照）、ピラズリン誘導体およびピラズロン誘導体（米国特許第3,180,729号明細書、同4,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照）、フェニレンジアミン誘導体（米国特許第3,615,404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照）、アリーラルアミン誘導体（米国特許第3,567,450号明細書、同3,180,703号明細書、同3,240,597号明細書、同3,658,520号明細書、同4,232,103号明細書、同4,175,961号明細書、同4,012,376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1,110,518号明細書等参照）、アミノ置換カルコン誘導体（米国特許第3,526,501号明細書等参照）、オキサゾール誘導体（米国特許第3,257,203号明細書などに記載
- 20 のもの）、スチリルアントラセン誘導体（特開昭56-46234号公報等参照）、フルオレン誘導体（特開昭54-110837号公報等参照）、ヒドラゾン誘導体（米国特許第3,717,462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報等参照）、スチルベン誘導体（特開昭61-210363号公報、同61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-366
- 30
- 40



【0035】次に、正孔輸送領域層は、必ずしも該素子に必要なものではないが、発光性能の向上のため用いた方が好ましいものである。この正孔輸送領域層としては、より低い電界で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば $10^4 \sim 10^6$  V/cmの電界印加時に、少なくとも $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/V・秒であればなお好ましい。また、電子を発光層内に留め

74号公報, 同62-10652号公報, 同62-30255号公報, 同60-93445号公報, 同60-94462号公報, 同60-174749号公報, 同60-175052号公報等参照)などを挙げることができる。さらに、シラザン誘導体(米国特許第4,950,950号明細書), ポリシラン系(特開平2-204996号公報), アニリン系共重合体(特開平2-282263号公報), 導電性高分子オリゴマー(特開平1-211399号公報), 特に含チオフェンオリゴマーなどが挙げられる。

【0037】本発明においては、これらの化合物を正孔輸送材料として使用することができるが、次に示すポリフィリン化合物(特開昭63-2956965号公報などに記載のもの)、芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物(米国特許第4,127,412号明細書, 特開昭53-270333号公報, 同54-58445号公報, 同54-149634号公報, 同54-64299号公報, 同55-79450号公報, 同55-144250号公報, 同56-119132号公報, 同61-295558号公報, 同61-98353号公報, 同63-295695号公報等参照), 特に該芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。該ポリフィリン化合物の代表例としては、ポルフィン, 1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン銅(II); 1, 10, 15, 20-テトラフェニル21H, 23H-ポルフィン亜鉛(II); 5, 10, 15, 20-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)-21H, 23H-ポルフィン; シリコンフタロシアニンオキシド; アルミニウムフタロシアニクロリド; フタロシアニン(無金属); ジリチウムフタロシアニン; 銅テトラメチルフタロシアニン; 銅フタロシアニン; クロムフタロシアニン; 亜鉛フタロシアニン; 鉛フタロシアニン; チタニウムフタロシアニンオキシド; マグネシウムフタロシアニン; 銅オクタメチルフタロシアニンなどが挙げられる。

【0038】また該芳香族第三級アミン化合物及びスチ

リルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル, N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル, 2, 2-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)プロパン, 1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン, N, N, N', N'-テトラ-*p*-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル, 1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン, 10 ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン, ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)フェニルメタン, N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル, N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル, 4, 4'-10 1-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル, N, N, N-トリ(*p*-トリル)アミン, 4-(ジ-*p*-トリルアミノ)-4'-[4(ジ-*p*-トリルアミノ)スチリル]スチルベン, 4-N, N-ジフェニルアミノ-20 (2-ジフェニルビニル)ベンゼン, 3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン, N-フェニルカルバゾール, 芳香族ジメチリデン系化合物などが挙げられる。

【0039】本発明のEL素子における該正孔輸送領域層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法, スピンコート法, LB法などの公知の薄膜法により製膜して形成することができる。この正孔輸送領域層の膜厚は、特に制限はないが、通常は5nm~5μmである。この正孔輸送領域層は、上記正孔輸送材料一種又は二種以上からなる一層で構成されていてもよいし、あるいは、前記正孔輸送領域層とは別種の化合物からなる正孔輸送領域層を積層したものであってもよい。

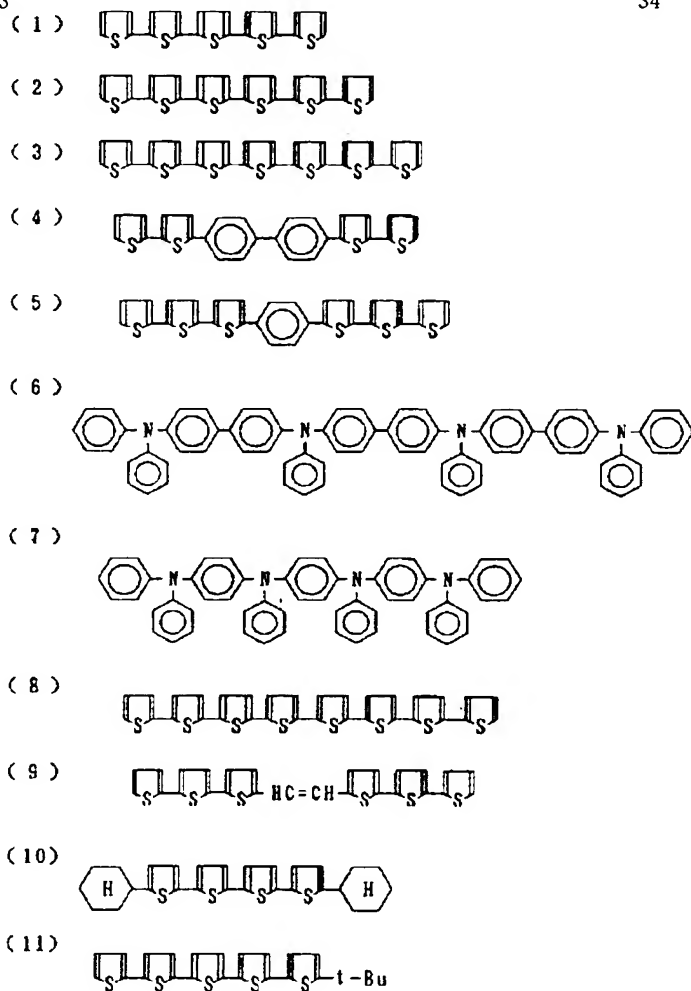
【0040】さらに、有機半導体層の材料としては、例えば、

【0041】

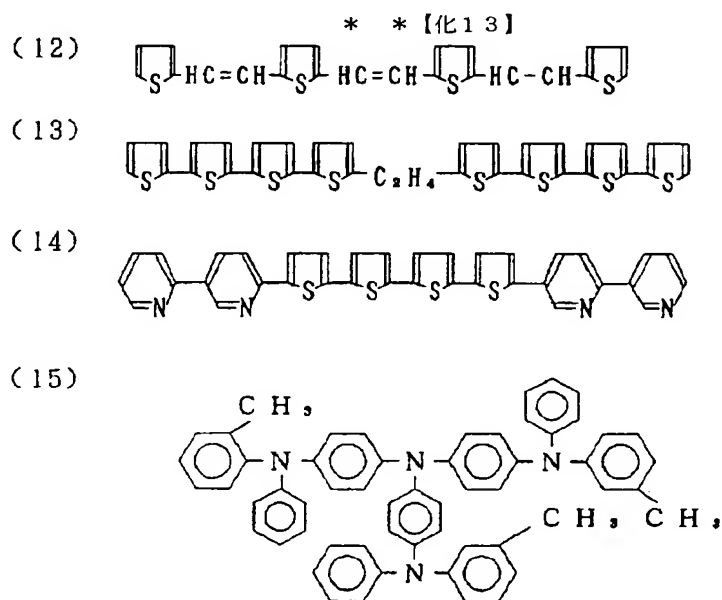
【化12】

33

34



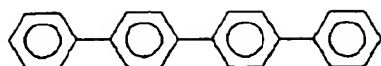
【0042】



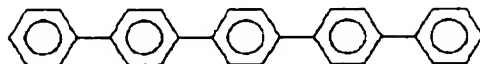
【0043】などを挙げることができる。

【0045】

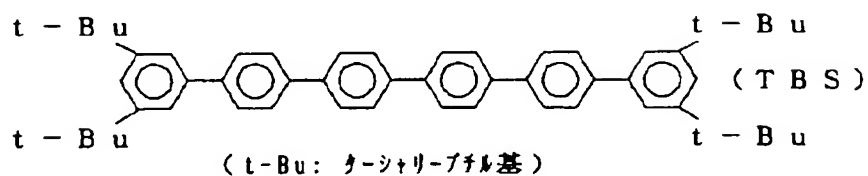
【0044】一方、電子障壁層の材料としては、例えば 50 【化14】

(1) <sup>35</sup>

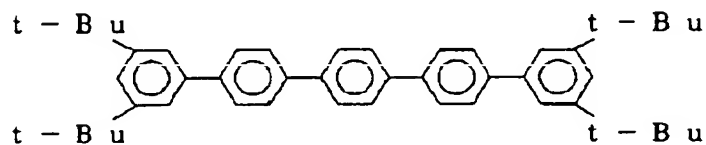
(2)



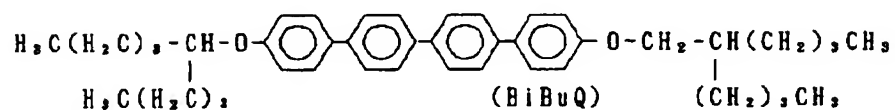
(3)



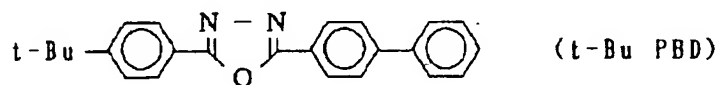
(4)



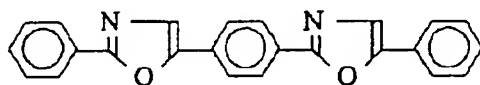
(5)



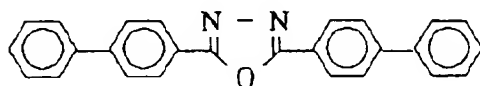
(6)

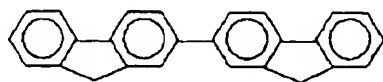


(7)

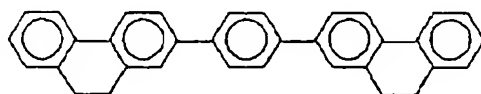


(8)



(9)<sup>37</sup>

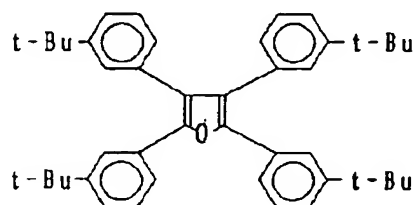
(10)



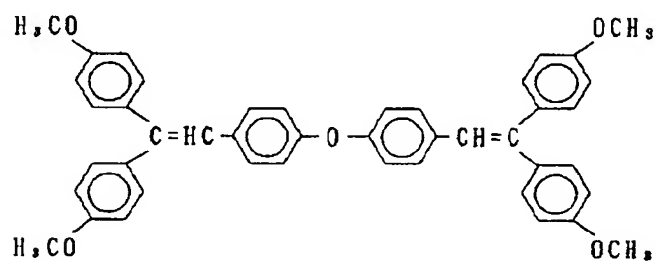
(11)



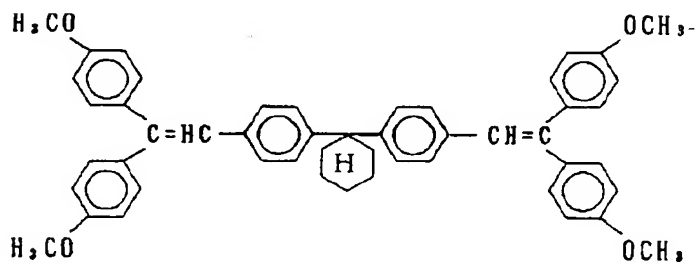
(12)



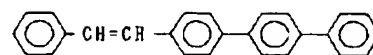
(13)



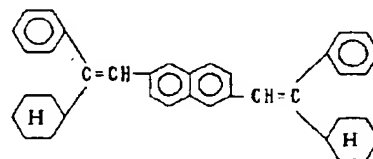
(14)



40 (15)



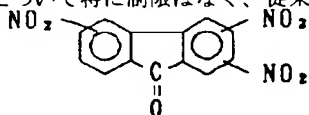
(16)



【0047】  
【化16】

39

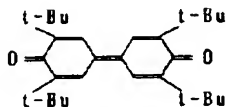
【0049】また、該有機多層部における電子注入層は、電子注入材料からなるものであって、陰極より注入された電子を発光層にて伝達する機能を有している。このような電子注入材料について特に制限はなく、従来公\*



【0051】などのニトロ置換フルオレノン誘導体、特開昭57-149259号、同58-55450号、同63-104061号公報等に記載されているアントラキノジメタン誘導体、「ポリマー・プレプリント、ジャパン (Polymer Preprints, Japan)」第37巻、第3号、第681ページ (1988年) などに記載されている

【0052】

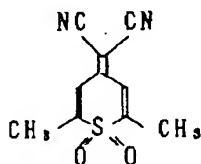
【化18】



【0053】などのジフェニルキノン誘導体

【0054】

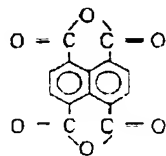
【化19】



【0055】などのチオピランジオキソド誘導体

【0056】

【化20】



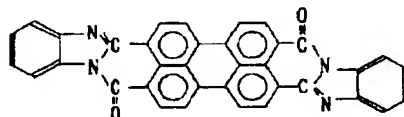
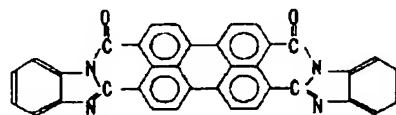
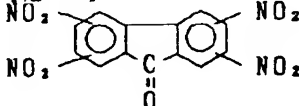
【0057】などのナフタレンペリレンなど、複素環テトラカルボン酸無水物、あるいはカルボジイミドが挙げられる。さらに、「ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス (J. Appl. Phys.)」第27巻、第269ページ (1988年) などに記載されている

40

\* 知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。該電子注入材料の好ましい例としては、

【0050】

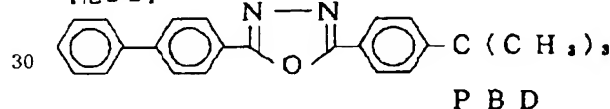
【化17】



【0059】で表される化合物、特開昭60-69657号、同61-143784号、同61-148159号公報などに記載されているフルオレニリデンメタン誘導体、特開昭61-225151号、同61-233750号公報などに記載されているアントラキノジメタン誘導体及びアントロン誘導体、「アプライド・フィジクス・レターズ (Appl. Phys. Lett.)」第55巻、第1489ページ (1989年) に記載されている下記のオキサジアゾール誘導体

【0060】

【化22】

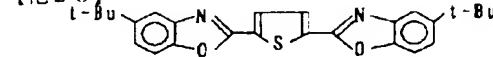


P B D

【0061】などを挙げることができる。また、特開昭59-194393号公報に記載されている一連の電子伝達性化合物は、該公報では発光層を形成する材料として開示されているが、本発明者らが検討の結果、電子注入層を形成する材料として用いることが分かった。特に

【0062】

【化23】



B B O T

以下に説明する。

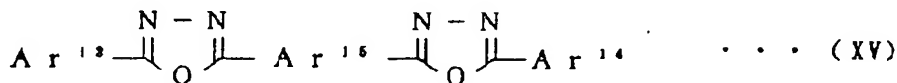
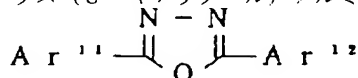
まず、本発明の薄膜化法は、蒸気法にて形成される。この電子注入層としての膜厚は、通常は5 nm～50 nmの範囲で選ばれる。この電子注入層は、これらの電子

41

注入材料一種又は二種以上からなる一層で構成されてもよいし、あるいは、該層とは別種の化合物からなる電子注入層を積層したものであってもよい。

【0064】さらに、該有機多層部における付着改善層としては、電子伝達性に優れ、かつ発光層及び陰極に対して付着性の高い材料を含有するものが好ましい。このような材料としては、例えば8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体、例えばオキシシ（一般に8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン）のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物が挙げられる。

具体的には、トリス（8-キノリノール）アルミニウ \*



【0066】〔式中、 $\text{Ar}^{11} \sim \text{Ar}^{14}$ は、それぞれ置換又は無置換のアリール基を示し、 $\text{Ar}^{11}$ と $\text{Ar}^{12}$ 及び $\text{Ar}^{13}$ と $\text{Ar}^{14}$ は、それぞれにおいてたがいに同一であっても異なってもよく、 $\text{Ar}^{15}$ は置換又は無置換のアリーレン基を示す。〕で表される電子伝達化合物が挙げられる。ここで、アリール基としてはフェニル基、ビフェニル基、アントラニル基、ペリレニル基、ピレニル基などが挙げられ、アリーレン基としてはフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラセニレン基、※

42

\*ム、トリス（5，7-ジクロロ-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5，7-ジブromo-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（2-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、並びにアルミニウム以外のインジウム、マグネシウム、銅、ガリウム、スズ、鉛の錯体などを挙げるができる。また、オキサジアゾール誘導体も好適であり、このオキサジアゾール誘導体としては、一般式 (XIV) 及び (XV)

【0065】

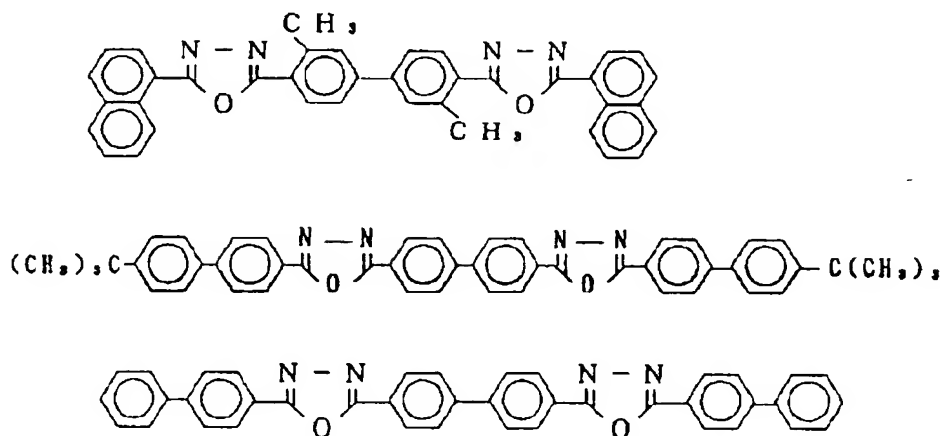
【化24】

... (XIV)

※ペリレニレン基、ピレニレン基などが挙げられる。また、置換基としては炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基又はシアノ基などが挙げられる。この電子伝達化合物は、薄膜形成性のものが好ましい。該電子伝達化合物の具体例としては、前記したPBDをはじめ、

【0067】

【化25】



【0068】で表される化合物などが挙げられる。本発明の有機EL素子における付着改善層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法などの公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。付着改善層としての膜厚は、通常5nm～5μmの範囲で選ばれる。この付着改善層は、これらの付着性材料一種又は二種以上からなる一層で構成されていてもよいし、あるいは該層とは別種の化合物からなる付着改善性を積層したものであってもよい。このような付着改善層は、付着性の高い電子伝達化合物からなるも

のであって、電子注入層としての役割を果たすことはもちろんのことである。なお、有機多層部を単層化する技術は公知であり、この技術においては、例えばポリスチレン、ポリカーボネート、ポリビニルカルバゾールなどの結着剤の中に、正孔輸送材料、発光材料、電子注入材料などを混合して均一化し、このものからなる単層を陽極（透明電極）と陰極との間に形成させる。この単層化技術は、例えば「日本高分子学会予稿集」1991年、第40巻、第3591ページに記載されている。本発明においては、有機多層部に代えて、この技術による有機



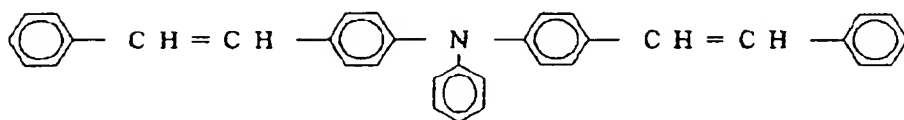
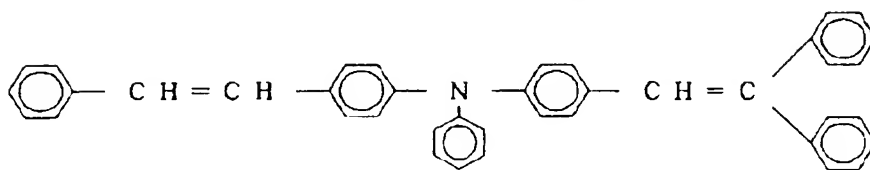
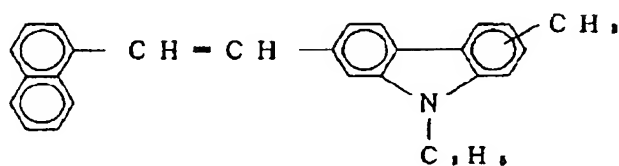
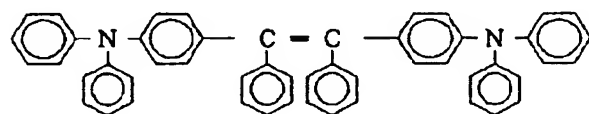
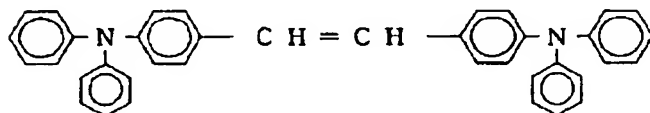
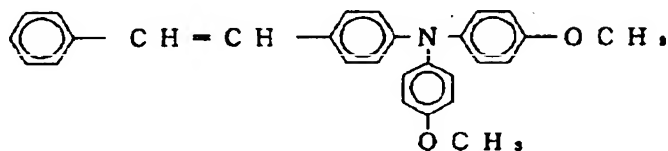
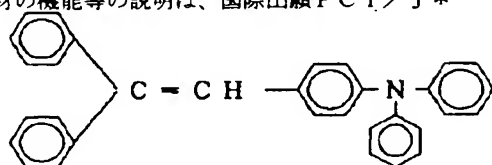
単層部を用いることができる。

【0069】本発明の有機多層部に外層部より正孔を注入する際、同じ電界強度でより電荷注入性を向上させ、より多くの電荷量を注入するために電荷注入補助材を使用してもよい。この電荷注入補助材の有機多層部の各層への添加量は、好ましくは各層の重量の19重量%以下、特に好ましくは0.05～9重量%である。ここで、電荷注入補助材の機能等の説明は、国際出願PCT/J\*

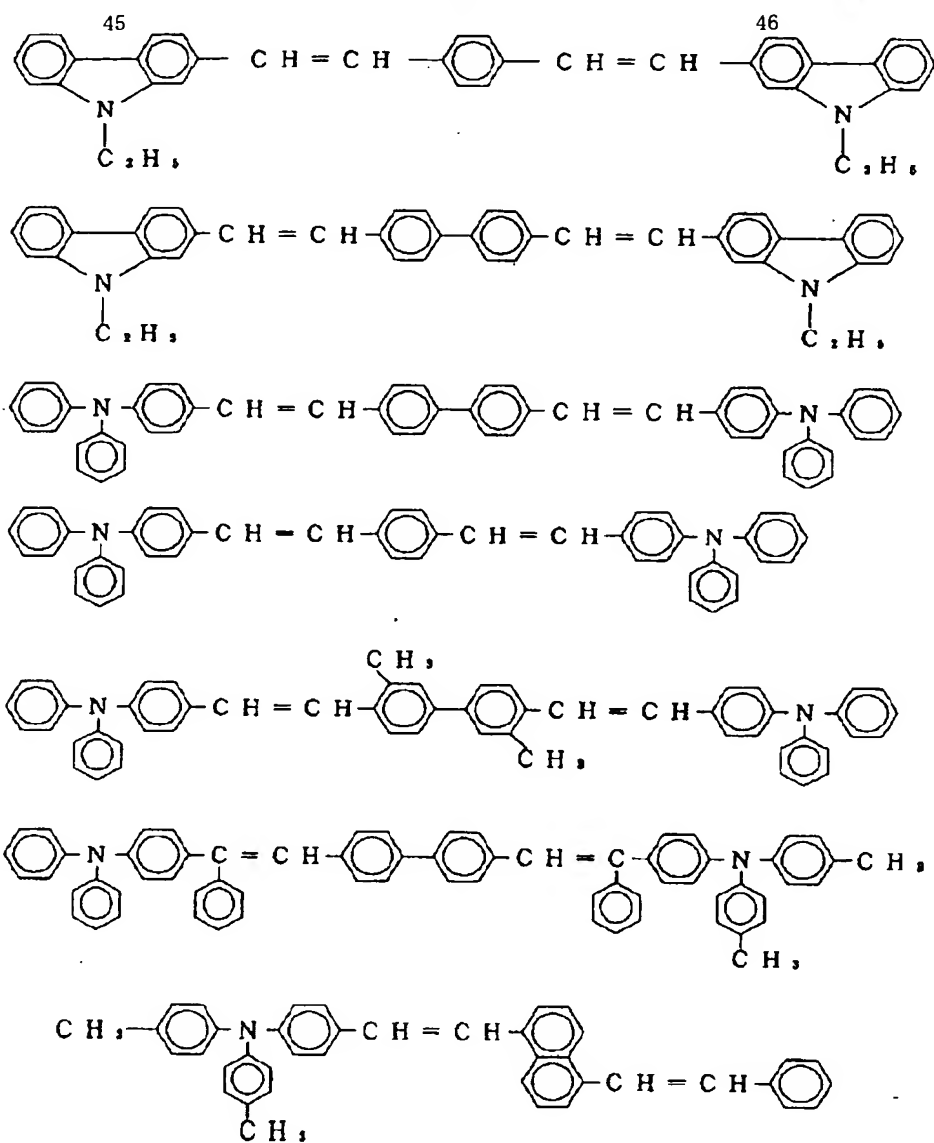
\*P93/01198に記載されている通りである。電荷注入補助材として用いられる電子供与性スチルベン誘導体、ジスチルルアリーレン誘導体あるいはトリススチルルアリーレン誘導体は、具体的には、次の化合物が挙げられる。

【0070】

【化26】



特開平7-240277

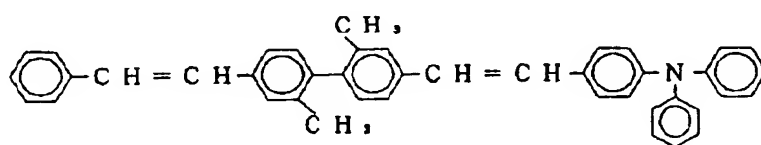
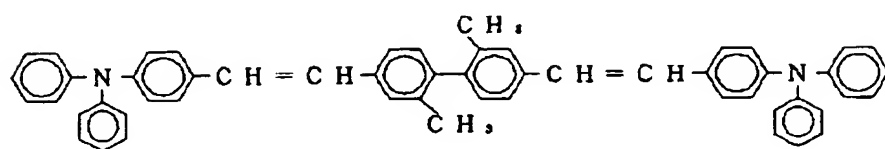
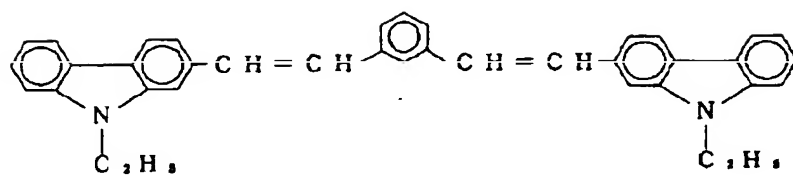
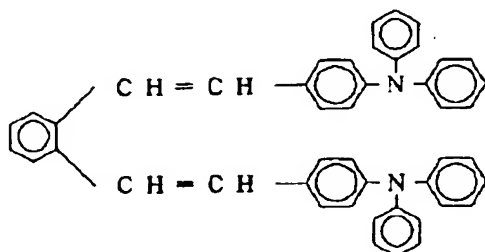
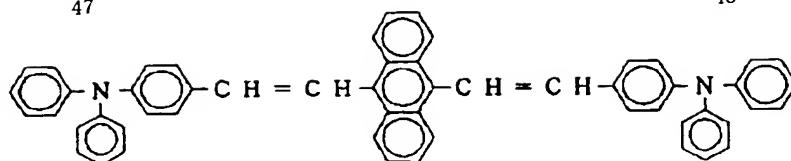


【0072】

【化28】

47

48

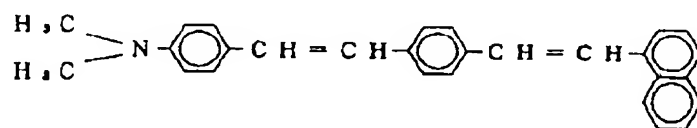
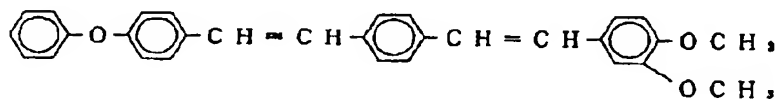
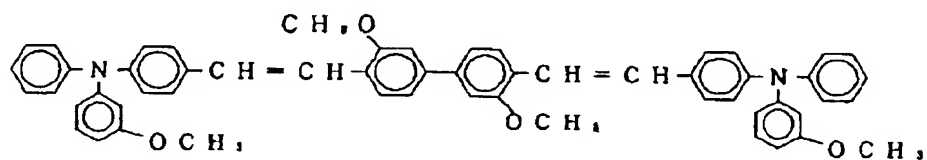
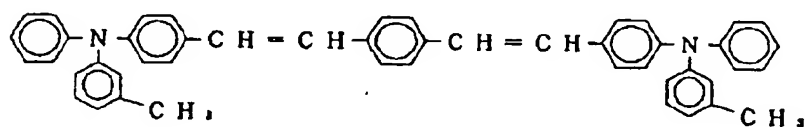
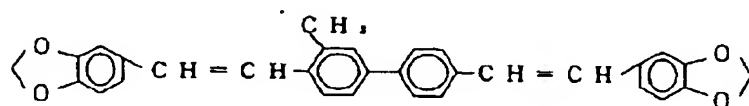
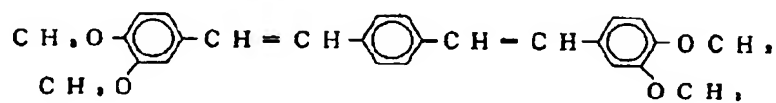
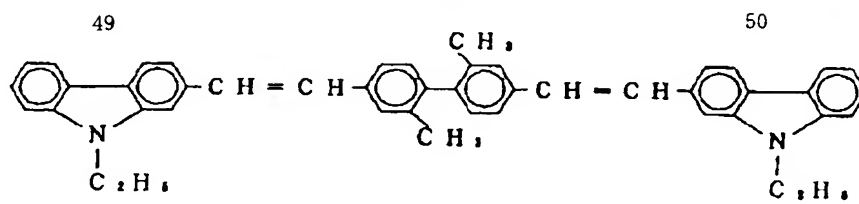


【0073】

【化29】

(26)

特開平7-240277

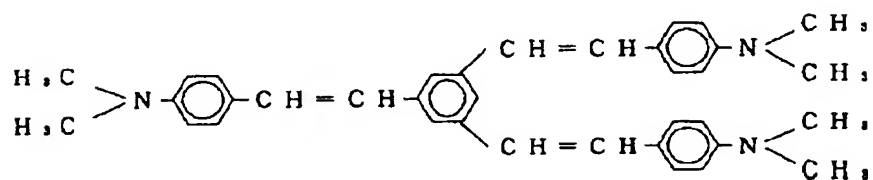
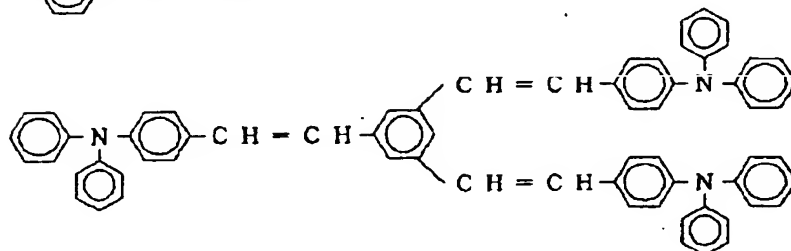
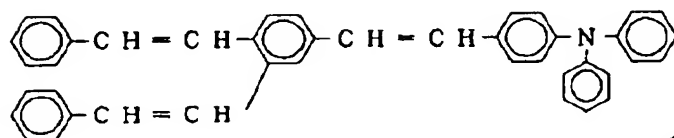
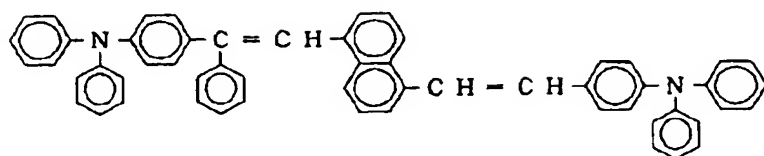
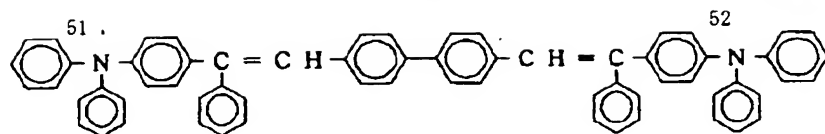


【0074】

【化30】

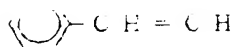
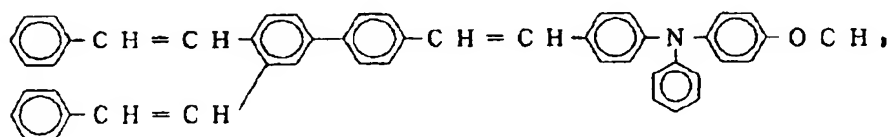
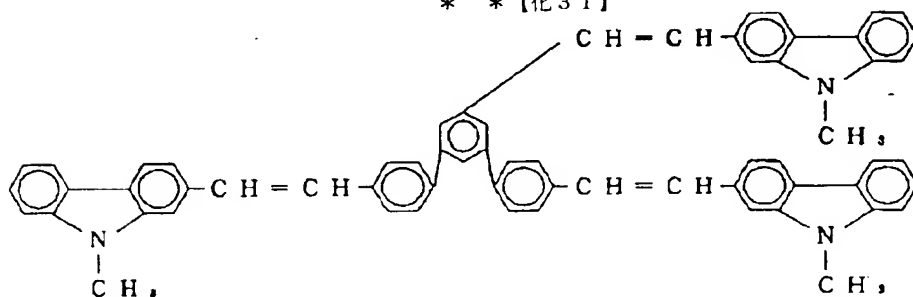
(27)

特開平7-240277



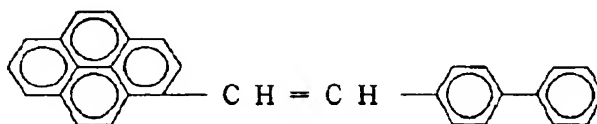
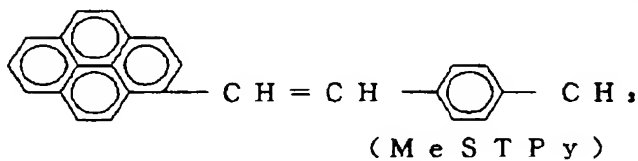
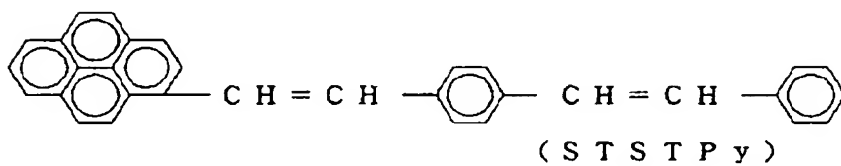
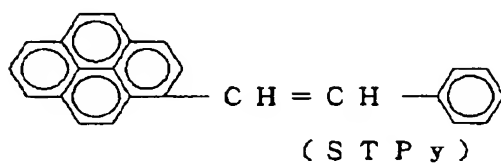
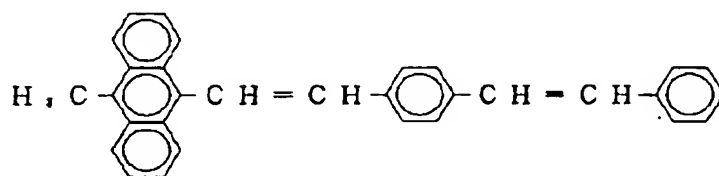
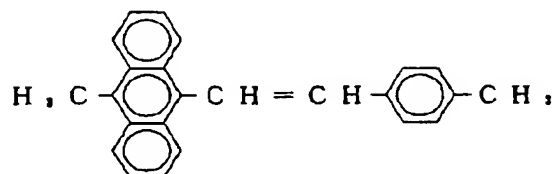
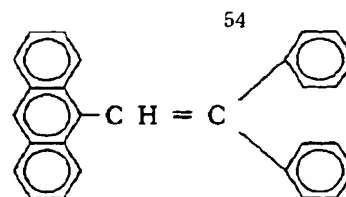
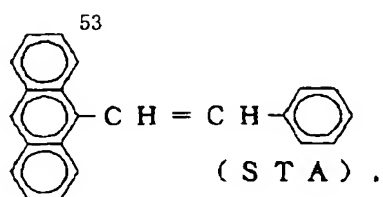
【0075】

\* \* 【化31】

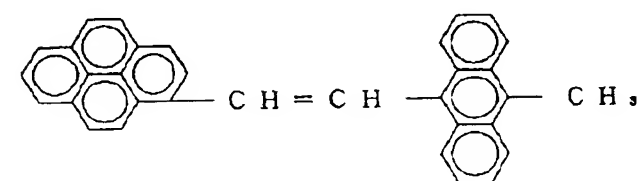
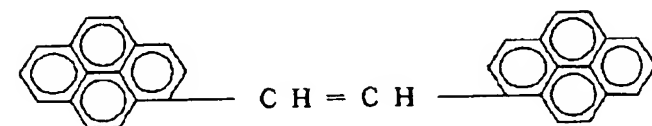
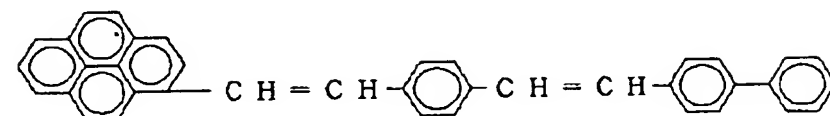
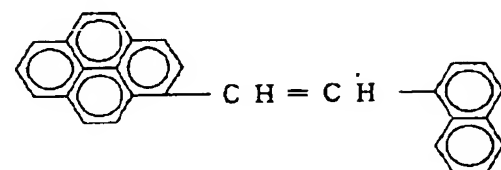
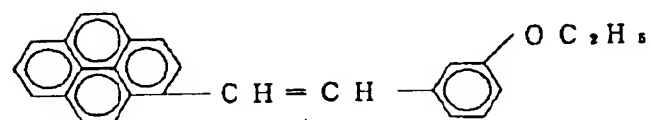
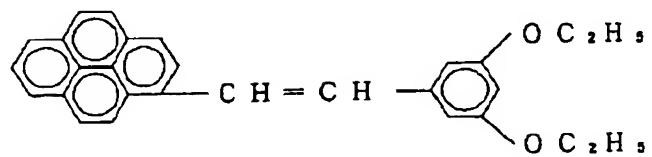
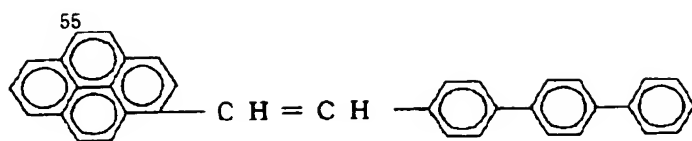


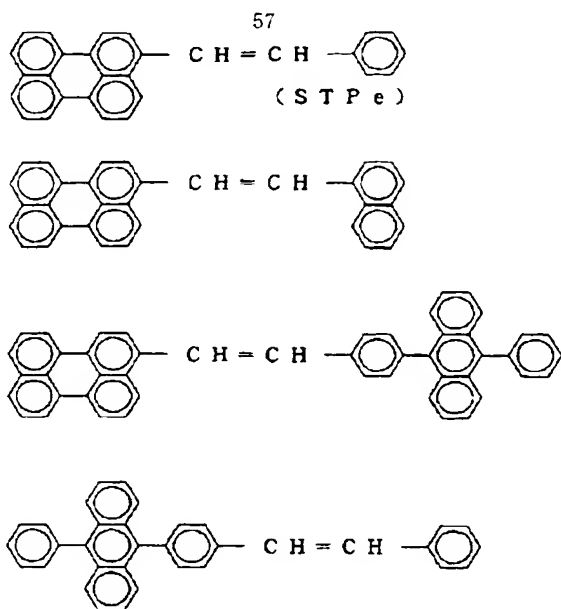
【0076】

50 【化32】



56





【0079】次に、本発明のEL素子の好適な作製法を、基板／透明電極／正孔輸送領域層／発光層／電子注入層／陰極の構成を例に挙げて説明すると、まず適当な基板上に、陽極用物質を、所望の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、透明電極（陽極）を作製したのち、この上に、正孔輸送材料、発光材料及び電子注入材料からなる各薄膜を形成させる。この薄膜化の方法としては、スピンコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法が好ましい。該薄膜化に、この蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にポート加熱温度50～450℃、真空度10<sup>-5</sup>～10<sup>-8</sup>Pa、蒸着速度0.01～50nm/sec、基板温度50～300℃、膜厚5nm～5μmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。次にこれらの層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、10～500nm好ましくは、50～200nmの範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望のEL素子が得られる。このようにして得られたEL素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を＋、陰極を－の極性として電圧5～40V程度を印加すると、色純度の高い発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、陽極が＋、陰極が－の状態になったときのみに発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【0080】

【実施例】更に、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1～3及び比較例1～3

(1) EL素子の作製

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板〔日本板ガラス(株)製、OA-2〕上に、ITOを蒸着法にてanmの厚さで製膜したもの〔ジオマテック社製〕を透明支持基板とした。なお、この基板は、イソプロピルアルコール中で5分間超音波洗浄後、窒素を吹きつけて乾燥し、UVオゾン洗浄〔UV300、サムコインターナショナル社製〕を10分間行ったものである。この透明支持基板を市販の蒸着装置〔日本真空技術(株)製〕の基板ホルダーに固定し、モリブデン製抵抗加熱ポートにN、N'-ビス(3-メチルフェニル)-N、N'-ジフェニル(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン(TPD)を200mg入れ、他のモリブデン製抵抗加熱ポートに4,4'-ビス(2,2'-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVBi)を200mg入れ、さらに他のモリブデン製抵抗加熱ポートに電荷注入補助材である化合物(A)(第1表に示す。)を200mg入れ、真空槽を1×10<sup>-4</sup>Paまで減圧した。その後TPDの入った前記ポートを215～220℃まで加熱し、蒸着速度0.1～0.3nm/秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚bnmの正孔注入層を製膜させた。このとき、基板の温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層にDPVBiをホスト材料としてc nm積層した。このとき同時に化合物(A)のポートを加熱し、発光層に化合物(A)を混合した。このときの蒸着速度はDPVBiの蒸着速度〔第1表に示す

(B)〕に対して、(A)の蒸着速度を(C)(第1表に示す。)とした。その後、真空槽を大気圧に戻し、新たにモリブデン製抵抗加熱ポートに接着層の材料である8-ヒドロキシキノリン・アルミニウム錯体(A1q)を入れ、さらにモリブデン製抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1gを入れタングステン製バスケットに銀ワイヤーを500mg入れて、真空槽を1×10<sup>-4</sup>Paまで減圧した。次いで、蒸着速度0.01～0.03nm/秒で8-ヒドロキシキノリン・アルミニウム錯体(A1q)を蒸着し接着層をd nm形成した。さらに、銀を蒸着速度0.1nm/秒、マグネシウムを蒸着速度1.4nm/秒で同時蒸着して銀：マグネシウム混合電極を陰極とした。膜厚は150nmであった。なお、陰極の反射率は85%であった。第2表に各層の膜厚を示す。また、各層の屈折率を別個に、その蒸着膜に対してエリプソメーターにより計測したところ、ITO、TPD、DPVBi(ドーピングした層)及びA1q層の屈折率は、それぞれ1.86、1.7、1.75及び1.7であり、この値に基づいて、上記素子の(n<sub>d</sub>)<sub>1</sub>、(n<sub>d</sub>)<sub>2</sub>、[(n<sub>d</sub>)<sub>1</sub>-(n<sub>d</sub>)<sub>2</sub>]を求めた。これらの結果をλ及びmと共に第3表に示す。

【0081】

【表1】



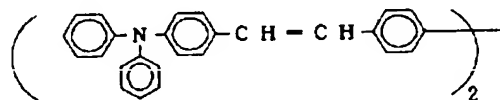
第 1 表

|       | (A)   | (B)<br>(nm/秒) | (C)<br>(nm/秒) |
|-------|-------|---------------|---------------|
| 実施例 1 | PAVBi | 2.8~3.5       | 0.075         |
| 実施例 2 | PAVB  | 3.2~3.4       | 0.10          |
| 実施例 3 | PAVTP | 2.7~3.5       | 0.13          |
| 比較例 1 | PAVBi | 2.5~3.0       | 0.09          |
| 比較例 2 | PAVB  | 3.0~4.0       | 0.09          |
| 比較例 3 | PAVTP | 2.7~3.5       | 0.13          |

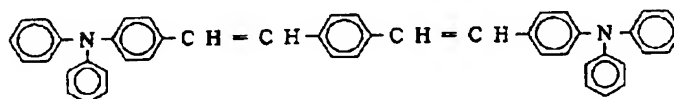
【0082】

\* \* 【化35】

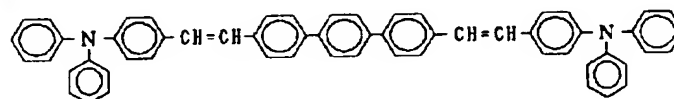
PAVBi:



PAVB:



PAVTP:



【0083】

※ ※ 【表2】  
第 2 表

|       | 各層の膜厚 (nm) |     |    |    |
|-------|------------|-----|----|----|
|       | a          | b   | c  | d  |
| 実施例 1 | 120        | 80  | 40 | 20 |
| 実施例 2 | 120        | 80  | 40 | 20 |
| 実施例 3 | 100        | 110 | 40 | 20 |
| 比較例 1 | 100        | 60  | 40 | 20 |
| 比較例 2 | 100        | 60  | 40 | 20 |
| 比較例 3 | 100        | 80  | 40 | 20 |

【0084】

【表3】

第 3 表-1

|       | 光 学 膜 厚   |                           |                     |
|-------|---|---------------------------|---------------------|
|       | 有機多層部<br>(nd) <sub>1</sub>                        | 透明電極<br>(nd) <sub>2</sub> | $[(nd)_1 + (nd)_2]$ |
| 実施例 1 | $80 \times 1.7 + 40 \times 1.75 + 20 \times 1.7$  | $120 \times 1.86$         | 463                 |
| 実施例 2 | $80 \times 1.7 + 40 \times 1.75 + 20 \times 1.7$  | $120 \times 1.86$         | 463                 |
| 実施例 3 | $110 \times 1.7 + 40 \times 1.75 + 20 \times 1.7$ | $100 \times 1.86$         | 477                 |
| 比較例 1 | $60 \times 1.7 + 40 \times 1.75 + 20 \times 1.7$  | $100 \times 1.86$         | 392                 |
| 比較例 2 | $60 \times 1.7 + 40 \times 1.75 + 20 \times 1.7$  | $100 \times 1.86$         | 392                 |
| 比較例 3 | $80 \times 1.7 + 40 \times 1.75 + 20 \times 1.7$  | $100 \times 1.86$         | 426                 |

【0085】

【表4】

第 3 表-2

|       | $\lambda$<br>(nm) | m |
|-------|-------------------|---|
| 実施例 1 | 463               | 2 |
| 実施例 2 | 463               | 2 |
| 実施例 3 | 477               | 2 |
| 比較例 1 | 392               | 2 |
| 比較例 2 | 392               | 2 |
| 比較例 3 | 426               | 2 |

【0086】実施例1～3では、 $4\pi/\lambda [(nd)_1 + (nd)_2] = 2m\pi$  ( $m=2$ ) の式を、 $\lambda$ が青色波長に対して満たしているが、比較例1～3では、 $\lambda$ は青色波長よりずれている（青色波長： $\lambda=440\sim490$  nm）。

（2）素子の輝度、色度の測定

上記（1）で得られた素子に、第4表に示す電圧を印加し、電流量、輝度及び色度を求めた。その結果を第4表に示す。

【0087】

【表5】

第 4 表

|       | 電 圧<br>(V) | 電流量<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | 輝 度<br>(cd/m <sup>2</sup> ) | 色 度            |
|-------|------------|------------------------------|-----------------------------|----------------|
| 実施例 1 | 8          | 5.14                         | 215                         | (0.159, 0.192) |
| 実施例 2 | 8          | 3.0                          | 194                         | (0.180, 0.275) |
| 実施例 3 | 8          | 3.38                         | 102                         | (0.173, 0.181) |
| 比較例 1 | 6          | 6.9                          | 119                         | (0.157, 0.242) |
| 比較例 2 | 8          | 2.58                         | 160                         | (0.179, 0.326) |
| 比較例 3 | 8          | 6.67                         | 253                         | (0.181, 0.215) |

【0088】対応する実施例1と比較例1、実施例2と比較例2、実施例3と比較例3とを比較して分かるように、実施例のものは、比較例のものに比べて、y座標（色度）が小さくなっている。これは、実施例で規定した光学膜厚が青色の中心波長（λ）であるため、 $4\pi/\lambda[(nd)_1 + (nd)_2] = 2m\pi$ （m=2）の式を満足し、青色純度が高くなっていることを示している。

（3）素子のELスペクトル  
実施例1及び比較例1で得られた素子のELスペクトルを計測した。その結果を図2に示す。図2から明らかに、実施例1では460nmのピークが増強され、大きくくなっていることが分かる。これにより、本発明の素子の構成により、青色純度が高くなっていることが示された。

\*【0089】実施例4～6

（1）EL素子の作製

実施例1と同様にして、各層の膜厚が第5表に示すようなEL素子を作製した。ただし、実施例4では、実施例1で用いたITOの代わりに、高屈折率1.92のITOを用いた。また、実施例5では基板とITO膜との間に高屈折性下地層である屈折率2.4のTiO<sub>2</sub>層を、真空蒸着法により膜厚48nmで設けた。さらに、実施例6では基板とITO膜との間に低屈折性下地層である屈折率1.38のMgF<sub>2</sub>層を、真空蒸着法により膜厚80nmで設けた。各層の膜厚を第5表に、光学膜厚、λ及びmを第6表に示す。

【0090】

【表6】

第 5 表

|       | 各 層 の 膜 厚 (nm) |    |    |    |                    |                    |
|-------|----------------|----|----|----|--------------------|--------------------|
|       | a              | b  | c  | d  | TiO <sub>2</sub> 層 | MgF <sub>2</sub> 層 |
| 実施例 4 | 116            | 80 | 40 | 20 | —                  | —                  |
| 実施例 5 | 60             | 80 | 40 | 20 | 48                 | —                  |
| 実施例 6 | 120            | 80 | 40 | 20 | —                  | 80                 |

【0091】

【表7】

|       | 光 学 膜 厚                      |  |   |   |
|-------|------------------------------|--|---|---|
|       | 有機多層部<br>(nd) <sub>1</sub>   | 透明電極<br>(nd) <sub>2</sub> 、又は(nd) <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> 層<br>(nd) <sub>4</sub> | [(nd) <sub>1</sub> + (nd) <sub>3</sub> ]<br>又は [(nd) <sub>1</sub> + (nd) <sub>2</sub> ] |
| 実施例 4 | 80×1.7 + 40×1.75<br>+ 20×1.7 | 116×1.92                                       | —                                       | 4 6 3   |
| 実施例 5 | 80×1.7 + 40×1.75<br>+ 20×1.7 | 60×1.86  | 48×<br>2.4                              | 3 5 1   |
| 実施例 6 | 80×1.7 + 40×1.75<br>+ 20×1.7 | 120×1.86                                       | —                                       | 4 6 3   |

【0092】

【表 8】

第 6 表-2

|       | λ<br>(nm) | m |
|-------|-----------|---|
| 実施例 4 | 4 6 3     | 2 |
| 実施例 5 | 4 7 0     | 2 |
| 実施例 6 | 4 6 3     | 2 |

【0093】実施例 5 では、高屈折性下地層と透明電極との界面での反射が生じるので、光学膜厚は [(nd)<sub>1</sub> + (nd)<sub>3</sub>] であり、界面で位相は π 変化するので  $4\pi/\lambda [(nd)_1 + (nd)_3] = (2m-1)\pi$  \*

第 7 表

|       | 電 圧<br>(V) | 電 流 量<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | 輝 度<br>(cd/m <sup>2</sup> ) | 色 度            |
|-------|------------|--------------------------------|-----------------------------|----------------|
| 実施例 4 | 8          | 5                              | 2 0 0                       | (0.159, 0.170) |
| 実施例 5 | 8          | 4.5                            | 1 7 0                       | (0.151, 0.134) |
| 実施例 6 | 8          | 4.6                            | 2 1 0                       | (0.158, 0.175) |

【0095】実施例 4～6 は、いずれも比較例 1 に比べて青色純度が高くなっている。なお、実施例 1～6 の結果より、本発明の EL 素子の効率はほぼ変化がないか、むしろ優れている。これは、色純度を高めるため、カラーフィルターを用いた構成では、効率が 1/2～1/3 になるのに対し、著しい技術の優位性を示している。さらに、本発明の構成の EL 素子は極めて簡易であり、作製が容易である。

【0096】

【発明の効果】本発明によると、特定の構成の素子にお

\* (m=2) を満足する場合となっている。上述のように、 $4\pi/\lambda [(nd)_1 + (nd)_3 + (nd)_4] = 2m\pi$  (m=2) 及び  $4\pi/\lambda [(nd)_1 + (nd)_3] = (2m-1)\pi$  (m=2) (ここで、λ=466nm) を実施例 5 は満たしている。従って、実施例 5 では、特に青色純度が高まっていることが示されている。

(2) 素子の輝度、色度の測定

上記 (1) で得られた素子に、第 7 表に示す電圧を印加し、電流量、輝度及び色度を求めた。その結果を第 7 表に示す。

【0094】

【表 9】

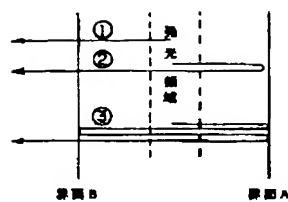
いて、陽極から陰極までの光学膜厚を制御することにより、特に青色発光の色純度を高めた有機 EL 素子を容易に得ることができる。このような本発明の有機 EL 素子は、例えば情報用ディスプレイや数文字表示素子として好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

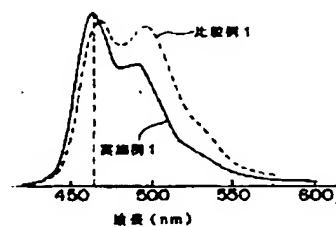
【図 1】 有機多層部で発生した EL 光が放出される場合の各種形態を示す説明図である。

【図 2】 実施例 1 及び比較例 1 で得られた素子の EL スペクトルの計測図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

H 0 5 B 33/28

識別記号

庁内整理番号

F 1

技術表示箇所

